

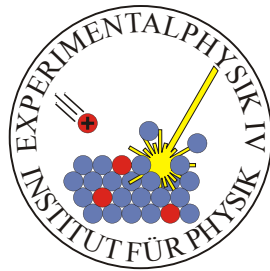
Diplomarbeit zum Thema

# Umwandlung von ultrahochmolekularem Polyethylen in diamantähnlichen Kohlenstoff für den medizinischen Einsatz

angefertigt am  
Lehrstuhl für Experimentalphysik IV der Universität Augsburg

vorgelegt von  
Alexander Hartwig

Augsburg, Oktober 2011



**UNA**  
Universität  
Augsburg  
University

Betreuer:	M.Sc. Ralf Kmeth
Erster Gutachter :	Prof. Dr. Bernd Stritzker
Zweiter Gutachter :	Prof. Dr. Achim Wixforth



Meinem ehemaligen Lehrer Br. Josef Götz OSB,  
der mein Interesse für die Naturwissenschaften  
geweckt hat.





# Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	iii
Tabellenverzeichnis	vii
<b>1 Motivation</b>	<b>1</b>
<b>2 Materialien</b>	<b>5</b>
2.1 Ultrahochmolekulares Polyethylen (UHMWPE) . . . . .	5
2.2 Diamantähnlicher Kohlenstoff (DLC) . . . . .	6
2.2.1 Hybridisierung des Kohlenstoffs . . . . .	7
2.2.2 Klassifizierung und Eigenschaften von diamantähnlichem Kohlenstoff . . . . .	9
2.2.3 Biokompatibilität . . . . .	10
<b>3 Ionenimplantation</b>	<b>11</b>
3.1 Ion-Festkörper-Wechselwirkung . . . . .	11
3.1.1 Nuklearer Abbremsmechanismus . . . . .	12
3.1.2 Elektronischer Abbremsmechanismus . . . . .	14
3.2 Simulation . . . . .	15
3.3 Der Ionenimplanter . . . . .	17
3.4 Umwandlung von UHMWPE in DLC . . . . .	18
3.4.1 Verdichtung und $sp^3$ -Anteil . . . . .	20
3.4.2 Wasserstoffaustrieb . . . . .	20
3.4.3 3-Phasen-Modell . . . . .	22
<b>4 Oligodynamie</b>	<b>25</b>
4.1 Erste Erklärungsversuche . . . . .	25
4.1.1 Theorie der Fernwirkung . . . . .	26

4.1.2	Theorie der Ionenwirkung . . . . .	26
4.1.3	Theorie der katalytischen Oxidation . . . . .	27
4.2	Heutiger Wissensstand . . . . .	27
<b>5</b>	<b>Analysemethoden</b>	<b>29</b>
5.1	Ramanspektroskopie . . . . .	29
5.1.1	Physikalische Grundlagen . . . . .	29
5.1.2	Oberflächenverstärkte Ramanstreuung . . . . .	31
5.1.3	Experimenteller Aufbau . . . . .	32
5.2	Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie . . . . .	33
5.2.1	Physikalische Grundlagen . . . . .	33
5.2.2	Experimenteller Aufbau . . . . .	35
5.3	Elastische Rückstreu-Detektionsanalyse . . . . .	35
5.4	Transmissions-Elektronenmikroskopie . . . . .	36
5.4.1	Physikalische Grundlagen . . . . .	36
5.4.2	Experimenteller Aufbau . . . . .	37
5.5	Nanoindention . . . . .	38
5.5.1	Physikalische Grundlagen . . . . .	38
5.5.2	Experimenteller Aufbau . . . . .	38
5.6	Biologische Untersuchungen . . . . .	39
<b>6</b>	<b>Probenherstellung</b>	<b>41</b>
6.1	Prozessparameter . . . . .	42
6.2	Oberflächenrauheit . . . . .	43
<b>7</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>45</b>
7.1	Stickstoff ( $^{14}\text{N}^+$ ) . . . . .	46
7.1.1	Untersuchung der Umwandlung zu DLC . . . . .	46
7.1.2	Mechanische Eigenschaften . . . . .	53
7.2	Silber ( $^{107}\text{Ag}^+$ ) . . . . .	56
7.2.1	Untersuchung der Umwandlung zu DLC . . . . .	56
7.2.2	Mechanische Eigenschaften . . . . .	66
7.2.3	Antimikrobielle Wirksamkeit . . . . .	68
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>73</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>76</b>

<b>Anhang</b>	<b>80</b>
<b>Danksagung</b>	<b>83</b>



# Abbildungsverzeichnis

1.1	Prinzipieller Aufbau einer modernen Hüftgelenk-Endoprothese. . . . .	2
2.1	Polymerisation von Ethylen zu Polyethylen. . . . .	6
2.2	Struktur verschiedener Kohlenstoffmodifikationen: Diamant (a), Graphit (b) und diamantähnlicher Kohlenstoff a-C (c). . . . .	7
2.3	Bildung einer Hybridwellenfunktion aus einem s- und einem p-Orbital (a), $sp^3$ -Hybridwellenfunktionen (b) nach [6]. . . . .	8
2.4	Phasendiagramm verschiedener Kohlenwasserstoffe nach [7]. . . . .	9
3.1	Zweikörperstoß zwischen Teilchen der Masse $M_1$ und $M_2$ : Laborsystem (a), Schwerpunktsystem (b). . . . .	13
3.2	Qualitativer Verlauf des Energieverlustes in Abhängigkeit von der Ionen- geschwindigkeit nach [14]. . . . .	14
3.3	Mittlere Reichweite von Stickstoff- und Silberionen in Polyethylen. . . . .	16
3.4	Reichweiteverteilung von 60 keV Silber- (a) und Stickstoffionen (b) in Po- lyethylen. . . . .	17
3.5	Aufbau eines 300 keV Implanters nach [13]. . . . .	18
3.6	Skizzierter Umwandlungsprozess von UHMWPE zu DLC durch Silberim- plantation. . . . .	19
3.7	Simulierte Implantation in Polyethylen: (a) Verhältnis zwischen nuklea- rem und elektronischem Energieverlust, (b) Nuklearer Energieverlust in Abhängigkeit von der Implantationsenergie. . . . .	21
3.8	3-Phasen-Modell der PDT [14]. . . . .	23
5.1	Inelastischer Photon-Phonon Stoß: (a) Stokes-Prozess, (b) Anti-Stokes- Prozess. . . . .	30
5.2	Schwingungsmoden von Kohlenstoff nach [8]: (a) G-Mode, (b) D-Mode. . .	31

5.3	Veranschaulichung der resonanten Oberflächenplasmonen-Anregung nach [31]. . . . .	31
5.4	Experimenteller Aufbau einer Raman-Messapparatur. . . . .	33
5.5	Schematische Darstellung der Rutherford-Rückstreuung nach [34]. . . . .	34
5.6	Prinzipieller Messaufbau für die Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie. . .	35
5.7	Prinzipieller Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops [35]. . . . .	37
5.8	(a) Prinzipielles Indentionsverfahren nach [36], (b) REM-Aufnahme einer Berkovich-Spitze [37]. . . . .	39
5.9	Schematische Darstellung der Arbeitsschritte zum Testverfahren der antimikrobiellen Wirksamkeit [38]. . . . .	40
6.1	Oberfläche einer mit $\text{Ag}^+$ 80 keV und $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ implantierten Probe (a) SEM, (b) Digitalmikroskop. . . . .	43
7.1	Mit einer Fluenz von $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ implantierte Proben. Von links: UHM-WPE, 40 keV, 60 keV, 80 keV und 100 keV. . . . .	46
7.2	Auswertung eines Ramanspektrums einer mit 40 keV und $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ $\text{N}^+$ implantierten Probe. . . . .	47
7.3	Ramanspektren von 40 keV $\text{N}^+$ implantierten Proben unterschiedlicher Fluenz. . . . .	48
7.4	Ramanspektren von $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ $\text{N}^+$ implantierten Proben unterschiedlicher Energie. . . . .	49
7.5	Abhängigkeit des I(D)/I(G)-Verhältnisses von der Fluenz (a), (b) und der Implantationsenergie (c). . . . .	50
7.6	RBS-Spektren von UHMWPE und einer mit 100 keV und $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ $\text{N}^+$ implantierten Probe. . . . .	51
7.7	RBS-Spektren zweier 40 keV $\text{N}^+$ implantierten Proben. . . . .	52
7.8	ERDA-Kohlenstoffspektrum einer mit 100 keV und $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ $\text{N}^+$ implantierten Probe. . . . .	53
7.9	Reibungskoeffizient in Abhängigkeit von der Implantationsenergie: (a) bei einer Normalkraft von 5 mN, (b) bei einer Normalkraft von 10 mN. . . . .	54
7.10	10 mN Kratz-Spuren auf: UHMWPE (a, b) und $\text{N}^+$ 100 keV $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (c, d). . . . .	55
7.11	Mit einer Fluenz von $3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ implantierte Proben. Von links: UHM-WPE, 40 keV, 60 keV, 80 keV und 100 keV. . . . .	56

7.12	Ramanspektren von 60 keV $\text{Ag}^+$ implantierten Proben unterschiedlicher Fluenz. . . . .	57
7.13	Ramanspektren von $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ $\text{Ag}^+$ implantierten Proben unterschiedlicher Energie. . . . .	58
7.14	Abhängigkeit des I(D)/I(G)-Verhältnisses von der Fluenz (a), (b) und der Implantationsenergie (c). . . . .	59
7.15	RBS-Spektren von UHMWPE und einer mit 80 keV und $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ $\text{Ag}^+$ implantierten Probe. . . . .	62
7.16	ERDA-Kohlenstoffspektrum einer mit 80 keV und $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ $\text{Ag}^+$ implantierten Probe. . . . .	63
7.17	RBS-Spektren zweier mit 100 keV $\text{Ag}^+$ implantierten Proben unterschiedlicher Fluenz. . . . .	64
7.18	RBS-Spektren zweier mit $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ $\text{Ag}^+$ implantierten Proben. . . . .	65
7.19	Reibungskoeffizient in Abhängigkeit von der Implantationsenergie: (a) bei einer Normalkraft von 5 mN, (b) bei einer Normalkraft von 10 mN. . . . .	66
7.20	5 mN Kratz-Spuren auf: UHMWPE (a, b), $\text{Ag}^+$ 40 keV $3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (c, d) und $\text{Ag}^+$ 100 keV $3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (e, f). . . . .	67
7.21	TEM-Hellfeldaufnahme einer mit 100 keV und $1,3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ $\text{Ag}^+$ implantierten Probe. . . . .	68
7.22	Bakterienkolonienanzahl auf der Oberfläche der Proben aus der ersten Versuchsreihe. . . . .	69
7.23	Bakterienkolonienanzahl in Abhängigkeit der Fluenz bei einer Implantationsenergie von 10 keV. . . . .	70





# Tabellenverzeichnis

1.1	Verschiedene Materialkombinationen und deren dynamischer Reibungskoeffizient, gemessen in unterschiedlichen Umgebungen. . . . .	3
2.1	Physikalische und chemische Eigenschaften unterschiedlicher Polyethylen-Modifikationen [5]. . . . .	6
2.2	Physikalische und chemische Eigenschaften verschiedener DLC-Modifikationen, verglichen mit denen von Diamant, Graphit und Polyethylen [7]. .	10
6.1	Auszug aus dem Datenblatt zu CHIRULEN [39]. . . . .	41
6.2	Bei der Implantation verwendete Prozessparameter. . . . .	42
7.1	I(D)/I(G)-Verhältnisse der kombinierten Proben. . . . .	61
7.2	Ergebnisse der ersten Versuchsreihe zur Untersuchung der antimikrobiellen Wirksamkeit. . . . .	69
7.3	Ergebnisse der zweiten Versuchsreihe zur Untersuchung der antimikrobiellen Wirksamkeit. . . . .	70



# Kapitel 1

## Motivation

Der operative Ersatz eines funktionsuntüchtigen Gelenkes hat sich aus medizinischer Sicht zu einem nahezu unproblematischen und risikoarmen Standardverfahren innerhalb der Orthopädie entwickelt. Dennoch wird durch die kontinuierlich steigende Anzahl an Revisionsoperationen (Auswechslung des Implantats), in Deutschland derzeit ca. 25000 pro Jahr [1], deutlich, dass ein auf dem derzeitigen Stand der Technik basierendes Implantat mit einer durchschnittlichen Lebensdauer von 10-15 Jahren [2] dem heutigen Anspruch nicht mehr genügt. Da die zunehmende Lebenserwartung des Menschen die Notwendigkeit eines Implantats - und damit einhergehend auch einer Revision - im Laufe seines Lebens durchaus wahrscheinlicher werden lässt, ist es umso mehr erforderlich, die Qualität von Implantaten zu erhöhen, um Revisionen zu vermeiden. Denn jede Revisionsoperation ist zwangsläufig mit Belastungen des Patienten sowie – im Falle einer Explantation – mit Knochenverlust verbunden.

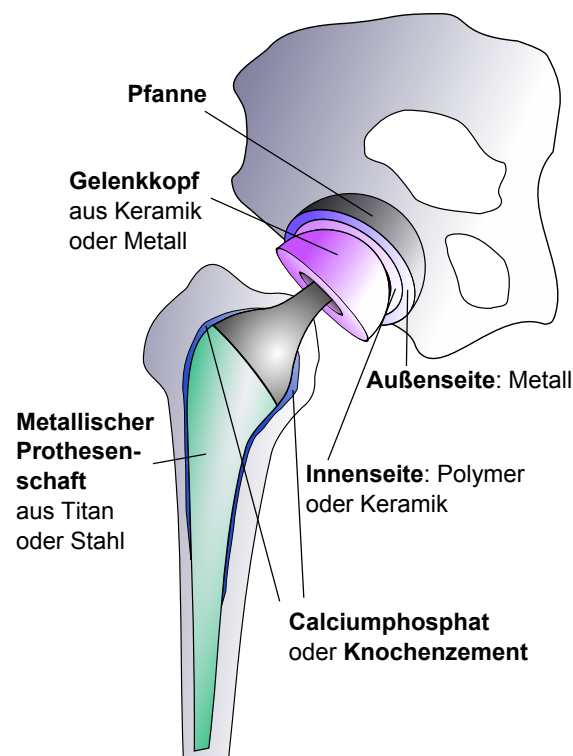
Während am grundlegenden Aufbau einer Prothese (siehe Abb. 1.1) festgehalten wird, liegt der Schwerpunkt der Forschung auf zwei Hauptproblemen der Endoprothetik: Auf der einen Seite das Auftreten einer Infektion unmittelbar nach der Operation (trotz intensiver Antibiotika-Behandlung liegen die Infektionsraten bei 1-2% (*Hüftimplantationen*) bzw. 5-7% (*Knie- und Ellbogenimplantationen*)), auf der anderen Seite die sog. *aseptische Lockerung*.

Darunter versteht man den Verlust der mechanischen Ankopplung des Implantats an den Knochen, ohne dass dies durch eine Infektion (*aseptisch*) hervorgerufen wurde [3]. Mehrere Ursachen werden für diesen Effekt, der die Lebensdauer eines Implantats in der Regel begrenzt, vermutet, wovon die zwei wichtigsten hier genannt werden sollen:

- Der metallische Schaft der Endoprothese ist härter und steifer als der umgebende Knochen. Dies führt dazu, dass der Knochen von vorliegenden Kräften mechanisch

abgeschirmt und somit weniger beansprucht wird. Dadurch kommt es zu einem lokalen Abbau der Knochensubstanz und, damit verbunden, zu einer Lockerung des Implantats.

- Abriebpartikel werden von Makrophagen und Fibroblasten aufgenommen (*Phagozytose*), wobei u.a. der Signalstoff  $\text{TNF}\alpha$  gebildet wird. Dieser bindet seinerseits an Rezeptoren von Osteoklasten, wodurch diese aktiviert werden und es zum Knochenabbau (*Osteolyse*) kommt [3].



**Abb. 1.1:** Prinzipieller Aufbau einer modernen Hüftgelenk-Endoprothese.

Während versucht wird, den erstgenannten Effekt durch geometrisch optimierte Prothesen zu verringern, kann die durch Phagozytose hervorgerufene Osteolyse nur dadurch reduziert werden, dass die Zahl der Abriebpartikel und damit der Verschleiß des Implantats verringert wird.

Der Fokus der Forschung liegt dabei auf der Entwicklung von Materialkombinationen, deren dynamischer Reibungskoeffizient dem eines natürlichen Gelenkes nahe kommt und deren Abrieb zugleich minimal ist. Denn sowohl die Funktionalität der Prothese als auch der Verschleiß hängen vom dynamischen Reibungskoeffizienten ab, wobei für den Ver-

schleiß neben dem Reibungskoeffizienten vor allem die Reibfestigkeit der Materialien von ausschlaggebender Bedeutung ist. Eine kleine Auswahl an Materialkombinationen und deren dynamischer Reibungskoeffizienten ist in Tab. 1.1 gegeben. Das extrem langkettige UHMWPE (engl. *Ultra High Molecular Weight Polyethylen*) hat in Kombination mit Stahl zwar einen sehr geringen dynamischen Reibungskoeffizienten – eine Eigenschaft, die neben der guten medizinischen Verträglichkeit dazu führte, dass sich das UHMWPE zu einem Standardwerkstoff innerhalb der Endoprothetik etablierte –, dennoch liegt der Abrieb bei 0,1 bis 0,2 mm pro Jahr [1].

Aufgrund seiner Biokompatibilität und seiner ausgezeichneten Materialeigenschaften, vor allem bzgl. der Härte, würde sich diamantähnlicher Kohlenstoff (DLC, engl. *Diamond Like Carbon*) hervorragend als Dünnschicht zwischen UHMWPE-Pfanneninnenseite und Stahl-Gelenkkopf eignen. Der dynamische Reibungskoeffizient ist dabei in etwa derselbe wie bei der Materialkombination UHMWPE/Stahl, der Abrieb ist aufgrund der Härte von DLC jedoch um den Faktor  $10^5$ - $10^6$  kleiner [4], was einer aseptischen Lockerung deutlich entgegenwirken würde und die Lebensdauer eines Implantates verlängern könnte.

Neben Abscheideprozessen könnte eine Möglichkeit, die UHMWPE-Pfanneninnenseite mit einer DLC-Schicht zu versehen, darin bestehen, diese über einen Umwandlungsprozess herzustellen. Dazu würde das UHMWPE mit Ionen bestimmter Energie, Sorte und Dosis beschossen werden, um eine Oberflächenmodifikation derart zu erreichen, dass die Bildung von DLC erwirkt werden könnte. Bei gleichzeitiger Implantation von Silberionen wäre es zudem möglich, neben einem äußerst harten Material mit niedrigem Reibungskoeffizienten, einen antimikrobiellen Effekt zu erzielen. Dadurch könnten oben genannte Infektionsraten deutlich gesenkt und somit Explantation vermieden werden.

Materialkombination	$\mu_{\text{dynamisch}}$
Stahl / Stahl	0,5
Co-Cr / Co-Cr (PBS)	0,35
UHMWPE / Stahl (Serum)	0,07...0,12
UHMWPE / Stahl (Synovialflüssigkeit)	0,04...0,05
UHMWPE / Co-Cr (Serum)	0,05...0,11
Natürliches Hüftgelenk (PBS)	0,005...0,01
Natürliches Hüftgelenk (Synovialflüssigkeit)	0,002

**Tab. 1.1:** Verschiedene Materialkombinationen und deren dynamischer Reibungskoeffizient, gemessen in unterschiedlichen Umgebungen (PBS steht für eine phosphatgepufferte Salzlösung, Synovialflüssigkeit ist die natürliche Gelenkflüssigkeit) [1].

Das Hauptziel dieser Arbeit war es, zu untersuchen, ob die Umwandlung von UHMWPE zu DLC mittels Ionenbeschuss realisiert werden kann. Dabei wurden sowohl Silber- als auch Stickstoffionen mit verschiedenen Energien und Dosen in das UHMWPE implantiert. Im Falle der implantierten Silberionen wurde ferner untersucht, ob auf diese Weise neben der Oberflächenmodifikation zugleich auch ein antimikrobieller Effekt erzielt werden kann.

In nachfolgendem Kapitel sollen zunächst die beiden Materialien UHMWPE und DLC näher beschrieben werden. Darauf folgen zwei Kapitel, in denen die theoretischen Grundlagen zur Ionenimplantation und antimikrobiellen Silberwirkung aufgeführt werden, woran der experimentelle Teil dieser Arbeit nach einer kurzen Beschreibung der zum Einsatz gekommenen Analyseverfahren anschließt.

## Kapitel 2

# Materialien

### 2.1 Ultrahochmolekulares Polyethylen (UHMWPE)

Polymere wurden bereits in den 60er Jahren des 20. Jahrhunderts für klinische Zwecke genutzt. Dies lag vor allem daran, dass die bis zu jener Zeit verwendeten Glasinstrumente (z.B. Spritzen) im Gegensatz zu den sterileren Kunststoffeinwegartikeln ein erhöhtes Infektionsrisiko darstellten. Bald wurden die Glasinstrumente fast vollständig ersetzt, was nicht zuletzt auch aus ökonomischen Gründen geschah, während Polymere nun auch für anspruchsvollere Anwendungen, wie z.B. für Implantate, genutzt wurden. Besonderes Interesse galt dabei dem Polyethylen, das – abhängig von seiner Modifikation – unterschiedlich eingesetzt werden kann. So werden z.B. LDPE (*low density PE*) und LLDPE (*linear low density PE*) für Filme, Behälter und Schläuche verwendet, während bei höheren mechanischen und chemischen Beanspruchungen HDPE (*high density PE*) und für Implantate das bereits erwähnte UHMWPE genutzt wird [5]. Eine Auswahl an physikalischen und chemischen Eigenschaften der verschiedenen Polyethylen-Typen ist in Tab. 2.1 gegeben.

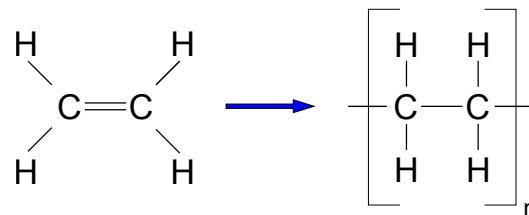
Polyethylen zeichnet sich durch eine geringe Dichte, sehr geringe Wasseraufnahme, geringe Quellung in polaren Lösungsmitteln und – gerade im Falle des UHMWPE – durch eine gute mechanische Stabilität und einen relativ geringen dynamischen Reibungskoeffizienten (s. Tab. 1.1) aus. Letzteres wäre im Falle einer Oberflächenmodifikation zu DLC zwar nicht von Belang, bedenkt man jedoch, dass die Gelenkpfanne aufgrund von Dynamik und Stabilität eine Mindestgröße aufzuweisen hat, so spiegeln die übrigen Eigenschaften im Hinblick auf Gewichtsreduktion und Biokompatibilität den Vorteil gegenüber einem schwereren, der Korrosion unterliegenden Metall wider.

Polyethylen wird im Allgemeinen aus dem gasförmigen Ethylen über einen Polyme-

Eigenschaften	LDPE	HDPE	UHMWPE
Dichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	0,91-0,925	0,941-0,965	0,94-0,99
Molekulargewicht [ $\text{g}/\text{mol}$ ]	20.000-600.000	< 450.000	2-10 mio.
Zug E-Modul bei 23 °C [ $\text{N}/\text{mm}^2$ ]	210	1400	800-2700
Wasseraufnahme (23 °C/50% rel. LF) [%]	< 0,1	< 0,1	0,01
Schmelzbereich [°C]	105-110	130-135	135-155

**Tab. 2.1:** Physikalische und chemische Eigenschaften unterschiedlicher Polyethylen-Modifikationen [5].

risationprozess hergestellt (Abb. 2.1). Das dabei benötigte Ethylen kann kostengünstig aus Ethanol gewonnen werden. Die Polymerisation wird technisch durch das Ziegler-Natta-Verfahren realisiert, wobei ein Katalysator aus einer metallorganischen Hauptgruppenverbindung und einer Übergangsmetallverbindung (*Ziegler-Natta-Katalysator*) zum Einsatz kommt. Polyethylen kann dadurch unter Normaldruck wirtschaftlich günstig hergestellt werden.



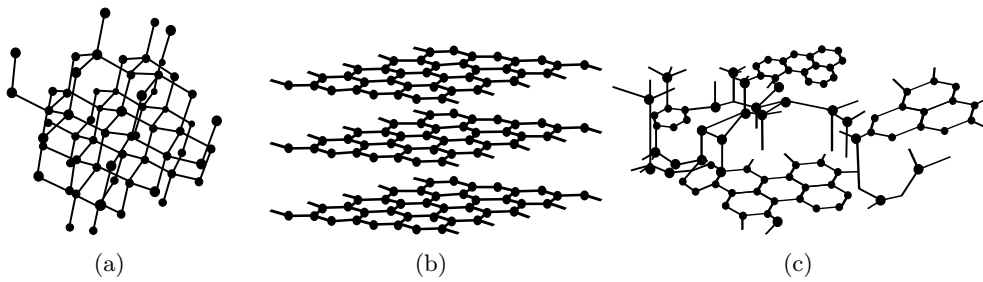
**Abb. 2.1:** Polymerisation von Ethylen zu Polyethylen.

Die Sterilisation (Abtötung von Mikroorganismen) für den medizinischen Einsatz geschieht über die Bildung freier Radikale durch Bestrahlung des Materials mit  $\gamma$ -Quanten ( $^{60}\text{Co}$ -Quelle) oder, alternativ dazu, durch Verwendung hochenergetischer Elektronenstrahlung [5].

## 2.2 Diamantähnlicher Kohlenstoff (DLC)

Kohlenstoff kann als Festkörper in verschiedenen Modifikationen (z.B. Diamant, Graphit, Fulleren oder DLC) vorliegen (siehe Abb. 2.2). Entscheidend für die jeweilige Modifikation ist der Bindungstyp innerhalb der Struktur. Auch wenn Kohlenstoff in all seinen Modifikationen hauptsächlich kovalent gebunden vorliegt, so ist dennoch zu unterscheiden, welcher Art diese kovalente Bindung ist, d.h. wie das Verhältnis zwischen starken  $\sigma$ - und eher schwachen  $\pi$ -Bindungen ist.





**Abb. 2.2:** Struktur verschiedener Kohlenstoffmodifikationen: Diamant (a), Graphit (b) und diamantähnlicher Kohlenstoff a-C (c).

### 2.2.1 Hybridisierung des Kohlenstoffs

Während  $\sigma$ -Bindungen durch die Linearkombination zweier s- oder  $p_z$ -Wellenfunktionen entstehen<sup>1</sup>, bewirkt die Kombination von  $p_x$ - oder  $p_y$ -Wellenfunktionen eine  $\pi$ -Bindung, die aufgrund der geringeren Überlappung der Orbitale generell schwächer ist als die  $\sigma$ -Bindung. Eine größere Überlappung hat einen größeren Aufenthaltsort für die beiden bindenden Elektronen und damit eine größere Delokalisierung zur Folge, was zu einer Energieabsenkung und dadurch zu einer stärkeren Bindung führt.

In Hinblick auf viele Kohlenstoffverbindungen (z.B. Methan, Ethan) lässt sich das Zustandekommen von  $\sigma$ -Bindungen rein durch eine Überlagerung von s- oder  $p_z$ -Wellenfunktionen der Bindungspartner insofern nicht beschreiben, da oftmals mehrere gleichwertige  $\sigma$ -Bindungen (wie z.B. im Methan vier  $\sigma$ -Bindungen) innerhalb des Moleküls vorhanden sind, die wegen der begrenzten Anzahl  $\sigma$ -Bindungen-bildender Orbitale in dieser Zahl nicht existieren könnten. Eine Erklärung dafür jedoch liefert ein Effekt, der als *Hybridisierung* bekannt ist. Die Orbitale der vier Valenzelektronen des Kohlenstoffs (ein s- und drei p-Elektronen) können untereinander kombinieren, so dass neue, energetisch nahezu gleichwertige Orbitale, sog. *Hybridorbitale*, entstehen, denen es möglich ist,  $\sigma$ -Bindungen zu bilden. Das s-Orbital kann mit einem, zwei oder allen drei p-Orbitalen Hybridorbitale bilden. Für letzteren Fall können die Wellenfunktionen folgendermaßen kombiniert werden [6]:

<sup>1</sup>Eine der drei p-Wellenfunktionen kann eine  $\sigma$ -Bindung mit der entsprechenden p-Wellenfunktion eines anderen Atoms bilden; Und zwar ist das immer die p-Wellenfunktion, welche entlang der Verbindungslinie beider am Molekül beteiligter Atome gerichtet ist. Ob es sich also um die  $p_x$ -,  $p_y$ - oder  $p_z$ -Wellenfunktion handelt, hängt von der Wahl der Koordinatenachsen ab (hier eben:  $p_z$ ). Innerhalb der Molekülorbitaltheorie veranschaulicht das LCAO-Schema (engl. *Linear Combination of Atomic Orbitals*) des  $O_2$ -Moleküls diesen Sachverhalt.

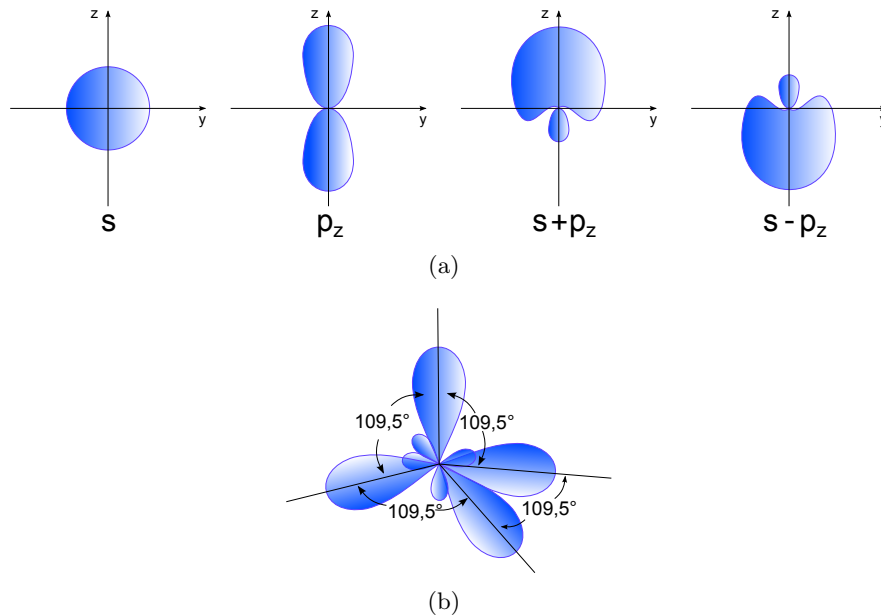
$$\psi_1 = \frac{1}{2} (\psi_s + \psi_{p_x} + \psi_{p_y} + \psi_{p_z}) \quad (2.1)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{2} (\psi_s + \psi_{p_x} - \psi_{p_y} - \psi_{p_z}) \quad (2.2)$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2} (\psi_s - \psi_{p_x} + \psi_{p_y} - \psi_{p_z}) \quad (2.3)$$

$$\psi_4 = \frac{1}{2} (\psi_s - \psi_{p_x} - \psi_{p_y} + \psi_{p_z}) \quad (2.4)$$

$\psi_1$ - $\psi_4$  sind dabei die Wellenfunktionen der neugebildeten Hybridorbitale. Veranschaulicht wird die Bildung eines einzelnen Hybridorbitals sowie die vollständige  $sp^3$ -Hybridisierung in Abb. 2.3.



**Abb. 2.3:** Bildung einer Hybridwellenfunktion aus einem s- und einem p-Orbital (a),  $sp^3$ -Hybridwellenfunktionen (b) nach [6].

Da Hybridorbitale  $\sigma$ -Bindungen bilden, ist es z.B.  $sp^3$ -hybridisiertem Kohlenstoff – wie er im Diamant vorliegt – möglich, vier starke  $\sigma$ -Bindungen einzugehen. Im Graphit liegt der Kohlenstoff  $sp^2$ -hybridisiert vor, was zu einer hexagonalen Struktur führt, da jedes C-Atom drei starke  $\sigma$ -Bindungen eingehen kann. Die einzelnen Ebenen dieser hexagonalen Strukturen werden durch äußerst schwache van-der-Waals Bindungen zusammengehalten. Die senkrecht auf der Ebene stehenden  $\pi$ -Orbitale, die wegen der  $sp^2$ -Hybridisierung von dieser ausgenommen sind, können jedoch so überlappen, dass

man von einer *Elektronenwolke* oberhalb respektive unterhalb der Ebene sprechen kann, was eine gute elektrische Leitfähigkeit innerhalb einer Ebene zum Effekt hat.

### 2.2.2 Klassifizierung und Eigenschaften von diamantähnlichem Kohlenstoff

Amorpher Kohlenstoff wird ab einem signifikanten  $sp^3$ -Anteil als *diamantähnlicher Kohlenstoff*, kurz DLC bezeichnet [7]. Bei einem  $sp^3$ -Anteil von 40-60% spricht man von a-C (amorpher Kohlenstoff); ist zugleich 30-50% Wasserstoff enthalten, von a-C:H. Ein  $sp^3$ -Anteil von 70-88% führt zu vermehrten tetragonalen Vernetzungen, und somit zu einer weiteren Phase von DLC, nämlich ta-C. Auch dabei kann der Wasserstoffanteil bis zu 30% betragen (ta-C:H). Unterschiedliche Phasen von Kohlenstoff in Abhängigkeit der  $sp^3/sp^2$ -Bindungsverhältnisse und des Wasserstoffgehalts sind in Abb. 2.4 gezeigt. Neben dem  $sp^3$ -Anteil und dem Wasserstoffgehalt gibt es jedoch einen weiteren wichtigen Parameter, der insbesondere für spätere ramanspektroskopische Analysen von ausschlaggebender Bedeutung ist und nach [8] eigentlich eine dritte Dimension im Phasendiagramm sein sollte: Das Maß an Clusterbildung der  $sp^2$ -hybridisierten C-Atome und damit einhergehend die Größe solcher Cluster. Dieser Parameter wird ausführlicher im Abschnitt 5.1 diskutiert.

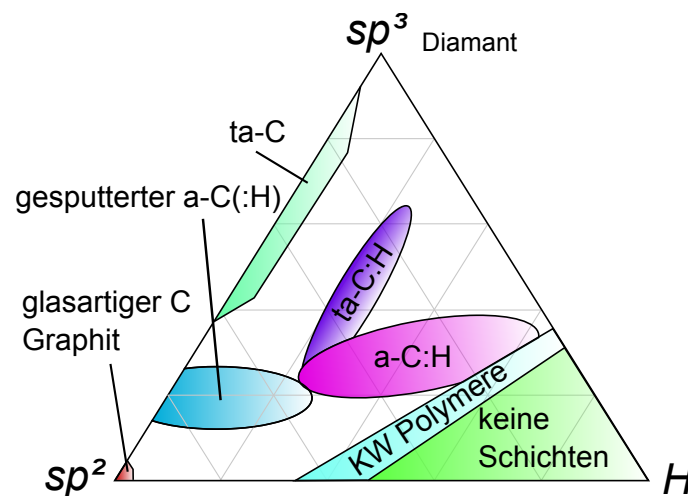


Abb. 2.4: Phasendiagramm verschiedener Kohlenwasserstoffe nach [7].

Eine Auswahl an physikalischen und chemischen Eigenschaften von DLC-Modifikationen, sowie von Diamant, Graphit und Polyethylen, findet sich in Tab. 2.2.

<b>C-Modifikation</b>	<b>sp<sup>3</sup> [%]</b>	<b>H [%]</b>	<b>Dichte [g/cm<sup>3</sup>]</b>	<b>Härte [GPa]</b>
Diamant	100	0	3,515	100
Graphit	0	0	2,267	-
a-C:H (weich)	60	40-50	1,2-1,6	< 10
a-C:H (hart)	40	30-40	1,6-2,2	10-20
ta-C:H	70	30	2,4	50
ta-C	80-88	0	3,1	80
Polyethylen	100	67	0,92	0,01

**Tab. 2.2:** Physikalische und chemische Eigenschaften verschiedener DLC-Modifikationen, verglichen mit denen von Diamant, Graphit und Polyethylen [7].

### 2.2.3 Biokompatibilität

Eine weitere Eigenschaft, die DLC für den medizinischen Einsatz interessant macht, ist neben der vergleichsweise hohen Härte seine gute Biokompatibilität. Biokompatibilität kann nach [9] als „das Maß für die Verträglichkeit eines Fremdkörpers für das umliegende Gewebe“ angesehen werden. Diese Verträglichkeit wurde durch mehrere Tests insofern nachgewiesen, als dass z.B. bei der Untersuchung der Zytotoxizität von DLC-Schichten an Mäuse-Fibroblasten gezeigt werden konnte, dass die Zellen auf dieser Oberfläche normales Wachstum zeigen und somit keine Toxizität vorliegt [10, 11]. Ferner konnte gezeigt werden, dass die Adsorptionsrate einer DLC-Schicht bzgl. des Proteins *Fibrinogen*, welches im Blutplasma vorhanden und für späteres Zellwachstum von großer Bedeutung ist (Hämokompatibilität, [9]), vergleichbar mit der von Titan oder rostfreiem Stahl ist [12]. Dadurch jedoch, dass Titan oder rostfreier Stahl im Gegensatz zu DLC den Nachteil haben, dass sie korrodieren können, könnte eine DLC-Beschichtung des Titan- oder Stahl-Schaftes des Implantats eine künftige Verbesserungsmöglichkeit darstellen.

## Kapitel 3

# Ionenimplantation

Die Ionenimplantation ist ein Verfahren zur Einbringung von Fremdatomen in ein Grundmaterial. Dazu werden Ionen bestimmter Ladung und Sorte mittels elektromagnetischer Felder aus einer geeigneten Quelle extrahiert, beschleunigt und zu einem Strahl gebündelt, der dann auf das zu implantierende Substrat trifft. Die Reichweiteverteilung der Ionen innerhalb des Substrats hängt dabei im Wesentlichen von der Wechselwirkung mit den Gitteratomen des Substrats ab. Vor allem in der Halbleitertechnik eignet sich die Ionenimplantation für die Dotierung eines Halbleiters, da eine gezielte Menge an Elektronendonatoren oder -akzeptoren in den Halbleiter eingebracht werden kann. Aber auch für die Umwandlung von UHMWPE zu DLC – wie sie in dieser Arbeit untersucht wird – stellt die Ionenimplantation ein geeignetes Verfahren dar (vgl. 3.4).

### 3.1 Ion-Festkörper-Wechselwirkung

Im Folgenden sollen Grundzüge der Theorie zur Wechselwirkung zwischen Ionen und Festkörpern dargestellt werden.

Zunächst werden Stoßprozesse, die eine Streuung und Abbremsung des einfallenden Ionenstrahls zur Folge haben, nach Ryssel [13] folgendermaßen klassifiziert:

- Unelastische Stöße mit gebundenen Elektronen des Festkörpers. Der Energieverlust erfolgt hierbei durch Anregung oder Ionisation.
- Unelastische Stöße mit Kernen. Diese haben Bremsstrahlung, Kernanregung oder Kernreaktionen zur Folge.
- Elastische Stöße mit gebundenen Elektronen.

- Elastische Stöße mit Kernen oder ganzen Atomen. Dabei wird ein Teil der kinetischen Energie auf das gestoßene Teilchen übertragen.
- Čerenkov-Strahlung. Sie entsteht, wenn sich geladene Teilchen in Materie mit höherer Geschwindigkeit als der Phasengeschwindigkeit elektromagnetischer Wellen in diesem Medium bewegen.

Die beiden wesentlichen Prozesse, auf die im Weiteren näher eingegangen werden soll, da sie hauptsächlich für die Abbremsung der Ionen verantwortlich sind, sind zum einen unelastische Stöße mit Elektronen (*elektronische Abbremsung*), zum anderen elastische Kernstöße (*nukleare Abbremsung*). Obwohl diese Mechanismen erst durch quantenmechanische Betrachtungen bzgl. des Atomaufbaus und der Bindungsverhältnisse in festen Strukturen realistisch beschrieben werden konnten, gelang es Niels Bohr bereits Anfang des 20. Jahrhunderts, auf klassischem Weg einen Energieverlust pro Weglänge und damit eine Reichweiteverteilung der Ionen im Festkörper zu bestimmen. Er nahm dabei einen Stoß zwischen schweren Ionen und den gebundenen Elektronen des Festkörpers an und beschrieb somit klassisch die elektronische Abbremsung. Für den Energieverlust erhielt er:

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi z_1^2 q^4 N Z_2}{m_e v^2} \left[ \ln \frac{1,123 M_1 m_e v^3}{\bar{\omega} Z_1 q^2 (M_1 + m_e)} - \ln(1 - \beta^2) - \beta^2 \right] \quad (3.1)$$

mit  $z_1$ ,  $v$  Ladungszahl bzw. Geschwindigkeit des Ions;  $Z_2$ ,  $N$  Ordnungszahl bzw. Zahl der Atome pro Volumen des Targets;  $m_e$ ,  $q$  Elektronenmasse bzw. -ladung;  $\ln \bar{\omega} = \sum f_i \ln \omega_i$  mit  $f_i$ ,  $\omega_i$  Oszillatorstärke bzw. Frequenz des  $i$ -ten Elektrons;  $\beta = \frac{v}{c}$  mit  $c$  Lichtgeschwindigkeit im Vakuum. Diese klassische Betrachtung ist nur zulässig für

$$\frac{z_1}{137\beta} \gg 1. \quad (3.2)$$

Für eine genauere und allgemeingültige Betrachtung muss nach Ryssel näher auf den nuklearen und elektronischen Abbremsmechanismus eingegangen werden.

#### 3.1.1 Nuklearer Abbremsmechanismus

Der Energieverlust pro Weglänge  $\left(\frac{dE}{dx}\right)_n$  eines Ions durch elastische Kernstöße ist proportional zur atomaren Dichte  $N$  und der Summe aller im Einzelstoß übertragenen Energien

$T_n$ , also

$$S_n(E) = - \left( \frac{dE}{dx} \right)_n = N \int_0^\infty T_n(E, p) 2\pi p dp = N \int_0^{T_m} T_n d\sigma(E, T_n), \quad (3.3)$$

dabei ist  $d\sigma = 2\pi p dp$  der differentielle Wirkungsquerschnitt,  $p$  der Stoßparameter und  $T_m$  die beim zentralen Stoß maximal übertragbare Energie. Die Berechnungen von  $T_m$  und  $T_n(E, p)$  sind bekannte Probleme der klassischen Mechanik (vgl. Abb. 3.1):

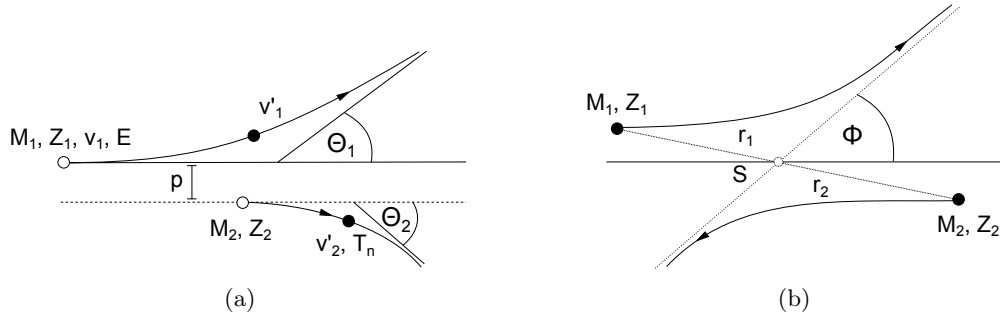
$$T_m = 4 \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} E \quad (3.4)$$

$$T_n(E, p) = E \frac{2M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} (1 - \cos \phi), \quad (3.5)$$

wobei  $M_1$  und  $M_2$  die Massen von Ion und Target sind und  $\phi$  der Ablenkwinkel im Schwerpunktsystem, der berechnet wird zu

$$\phi = \pi - 2p \int_0^{u_{max}} \frac{du}{\sqrt{\frac{1-V(u)}{E_r - p^2 u^2}}}. \quad (3.6)$$

Dabei ist  $u = l/r$ , mit  $l$  = Betrag des Drehimpulses und  $r = r_1 + r_2$  (siehe Abb. 3.1 (b)), der Abstand der Teilchen im Schwerpunktsystem,  $V(u)$  das Wechselwirkungspotential und  $E_r = EM_2/(M_1 + M_2)$  die Energie des Ions im Schwerpunktsystem.



**Abb. 3.1:** Zweikörperstoß zwischen Teilchen der Masse  $M_1$  und  $M_2$ : Laborsystem (a), Schwerpunktsystem (b).

Da der Abschirmeffekt durch die Elektronen zu berücksichtigen ist, kann das Wechselwirkungspotential nur approximativ durch eine geeignete Abschirmfunktion  $\zeta(r/a)$ ,

mit  $a$  als Abschirmparameter und  $Z_1, Z_2$  als Ordnungszahlen des Ions bzw. Targetatoms, angegeben werden:

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 q^3}{4\pi\epsilon_0 r} \zeta\left(\frac{r}{a}\right). \quad (3.7)$$

Lindhard, Scharff und Schiøtt gelang es durch eine universelle Streufunktion  $f(t^{1/2})$  den differentiellen Wirkungsquerschnitt in guter Näherung [13] anzugeben als

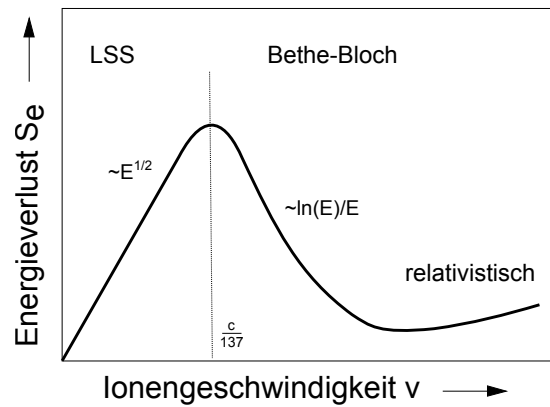
$$d\sigma = 2\pi a^2 t^{3/2} f(t^{1/2}) dt \quad (3.8)$$

mit

$$t = \left( \frac{a}{q^2} \frac{A_2}{Z_1 Z_2 (A_1 + A_2)} E \right)^2 \sin^2 \left( \frac{\phi}{2} \right). \quad (3.9)$$

### 3.1.2 Elektronischer Abbremsmechanismus

Der Energieverlust, der aufgrund von Streuung an Elektronen auftritt, wird abhängig von der Ionengeschwindigkeit in drei Bereiche unterteilt, in denen er jeweils durch ein spezielles theoretisches Modell beschrieben wird. Bis zu Geschwindigkeiten von  $\frac{1}{137}c$  ist die nach Lindhard, Scharff und Schiøtt benannte LSS-Theorie gültig, bei der der Energieverlust  $S_e(E)$  proportional zur Geschwindigkeit der Ionen und somit zu  $E^{1/2}$  ist (vgl. Gl. 3.10). Anschließend folgt der Bethe-Bloch Bereich mit  $S_e(E) \propto \ln(E)/E$  (vgl. Gl. 3.11) und ab hohen Geschwindigkeiten nahe der Lichtgeschwindigkeit der relativistische Bereich (siehe Abb. 3.2).



**Abb. 3.2:** Qualitativer Verlauf des Energieverlustes in Abhängigkeit von der Ionengeschwindigkeit nach [14].



Der Energieverlust im LSS-Bereich kann beschrieben werden durch:

$$S_e(E) = \frac{4a_0}{h} \frac{Z_1^{7/6} Z_2}{\left(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}\right)^{3/2}} \sqrt{\frac{2E}{M_1}} \quad (3.10)$$

mit  $M_1$  die Masse des Ions,  $a_0$  der Bohrsche Radius und  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum. Im Bethe-Bloch-Bereich ist der Energieverlust durch folgende Relation gegeben:

$$S_e(E) = \frac{4\pi e^4 N}{m_e} \frac{Z_1^2 Z_2 M_1}{E} \ln\left(\frac{E}{I}\right). \quad (3.11)$$

$m_e$  steht für die Elektronenmasse und  $I$  für eine charakteristische Anregungsenergie, die nach Bloch [14] mit  $I \approx 10\text{eV } Z_2$  abgeschätzt werden kann.

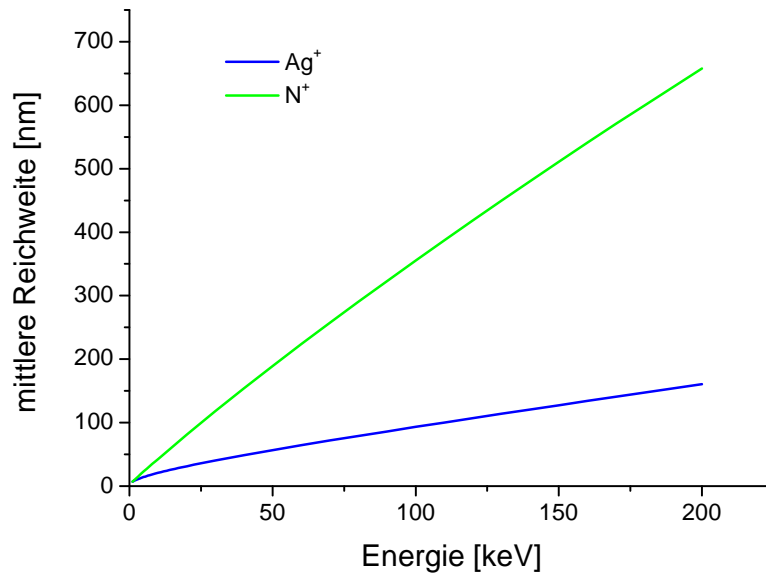
## 3.2 Simulation

Mit der Kenntnis des nuklearen und elektronischen Energieverlusts pro Weglänge wäre es zwar möglich, unter konkreten Anfangsbedingungen eine maximale Reichweite der implantierten Ionen zu errechnen, jedoch nur, wenn sowohl die Ionenbahn als auch die Struktur des Targetmaterials als ideal betrachtet werden, ein Ion also beispielsweise keinerlei Streueffekten unterliegt. Da für eine realistische Berechnung diese Idealisierung unzureichend ist, ist es nötig, Effekte, die wegen des zusätzlichen Energieverlustes zu einer Verringerung der Reichweite führen, zu berücksichtigen.

Simulationsprogrammen, wie dem hier verwendeten TRIM, gelingt dies durch eine statistische Interpretation von stochastisch auftretenden Ereignissen (*Monte-Carlo-Simulation*). Eine mittlere Ionenreichweite als Funktion der Implantationsenergie, wie sie in Abb. 3.3 für Stickstoff- und Silberionen in Polyethylen (Dichte  $0,97\text{ g/cm}^3$ ) gezeigt ist, kann somit bestimmt werden.

Es lässt sich erkennen, dass Stickstoffionen bei gleicher Implantationsenergie eine deutlich höhere mittlere Eindringtiefe als Silberionen haben. Je höher die Implantationsenergie ist, umso deutlicher wird dieser Unterschied. Dieser Sachverhalt wird klar, wenn man bedenkt, dass auf der einen Seite der Energieverlust aufgrund der elektronischen Abbremsung sowohl im LSS-Bereich als auch im Bethe-Bloch-Bereich mit steigender Ordnungszahl des Ions zunimmt (vgl. Gl. 3.10, 3.11), auf der anderen Seite jedoch der Energieverlust aufgrund der nuklearen Abbremsung mit steigender Ionenmasse, also auch mit steigender Ordnungszahl abnimmt (vgl. Gl. 3.5). Da der auf elektronische

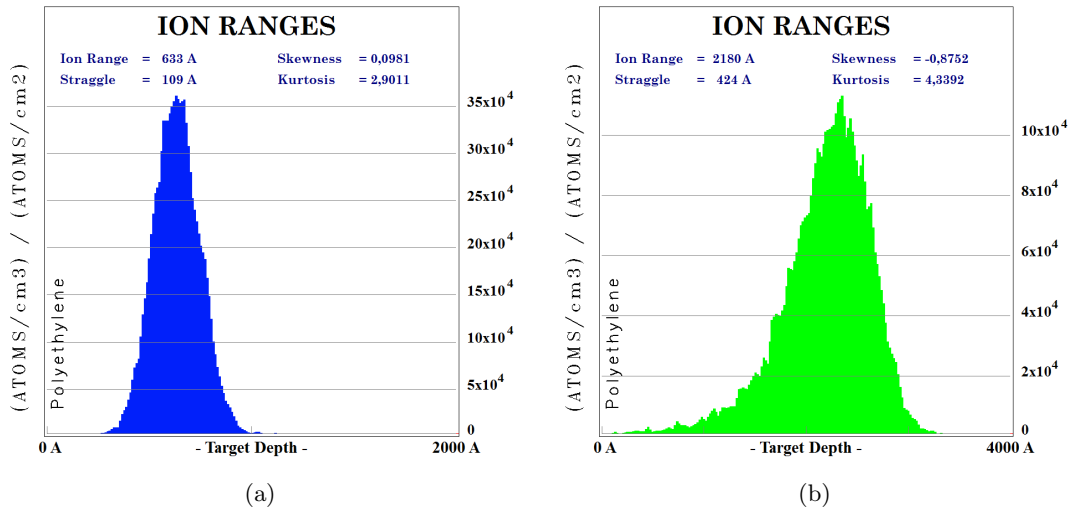
Abbremsung zurückzuführende Energieverlust umso mehr dominiert, je höher die Implantationsenergie ist, wird damit einhergehend auch der Unterschied in der mittleren Reichweite umso deutlicher.



**Abb. 3.3:** Mittlere Reichweite von Stickstoff- und Silberionen in Polyethylen.

Eine für jeweils 10000 Stickstoff- bzw. Silberionen simulierte Reichweiteverteilung bei einer Implantationsenergie von 60 keV ist in Abb. 3.4 gezeigt. Die Ordinate in den Diagrammen ist von TRIM dabei so gewählt, dass eine Multiplikation mit der Ionendosis ( $\text{cm}^{-2}$ ) eine tiefenabhängige Teilchendichtefunktion ( $\text{cm}^{-3}$ ) ergibt.

Zu beachten ist, dass strukturelle Veränderungen sowie Streuung an bereits implantierten Ionen in nachfolgenden Simulationsschritten nicht berücksichtigt werden. Für jedes der 10000 simulierten Ionen gelten somit die gleichen Anfangsbedingungen. Dadurch wird bzgl. der innerhalb dieser Arbeit durchgeführten Implantationen, bei denen immer schwerere als im Targetmaterial vorkommende Atome implantiert wurden, die tatsächliche mittlere Ionenreichweite geringer sein als in der Simulation. Denn eine Erhöhung der Materialdichte, sei es durch eine Erhöhung der Teilchenzahl oder durch eine Kompression, hat wegen des erhöhten Energieverlustes und der erhöhten Wahrscheinlichkeit von Rückstreuprozessen für nachfolgende Ionen zwangsläufig eine Verringerung der Eindringtiefe zur Folge.



**Abb. 3.4:** Reichweiteverteilung von 60 keV Silber- (a) und Stickstoffionen (b) in Polyethylen.

### 3.3 Der Ionenimplanter

Die Ionenimplantation erfolgt durch einen Ionenimplanter, dessen Funktionalität und prinzipieller Aufbau im Nachfolgenden anhand der wichtigsten Bauteile beschrieben werden soll.

Neben der Ionenquelle stellen die Beschleunigungsröhre, der Wienfilter und das Strahlfokussierungssystem die wesentlichen Bestandteile eines Implanters dar. In der Ionenquelle werden zunächst neutral geladene Atome in der Gasphase durch Stöße mit Elektronen ionisiert. Die Elektronen werden dabei von einem aufgeheizten Wolframdraht (*Filament*) emittiert, wobei der Filamentstrom eine Regelung der Temperatur des Drahtes und somit eine Variation der Energie und Anzahl der emittierten Elektronen erlaubt, was wiederum eine Regelung der Ionisation ermöglicht. Anschließend wird den Ionen in der Beschleunigungsröhre durch starke elektrische Felder kinetische Energie zugeführt, bevor sie auf Strahlfokussierungssystem und Wienfilter treffen. Der Wienfilter, bestehend aus einem elektrischen und einem magnetischen Feld, dient der Ladungs- und Massenseparation, während das Fokussierungssystem durch verschiedene Ablenkplatten eine Bündelung des Ionenstrahls ermöglicht. In der Targetkammer treffen die Ionen schließlich mit definierter Energie auf das Substrat. Eine Kühlung der Targetkammer ist meist optional, da es gerade bei hohen Strahlstromstärken zu einem nicht unwesentlichen Aufheizen der Probe und somit zu möglichen strukturellen Veränderungen des Probenmaterials kommt.

In vorliegender Arbeit wurde die Targetkammer mit flüssigem Stickstoff gekühlt, um eine Kristallisation des UHMWPE zu vermeiden.

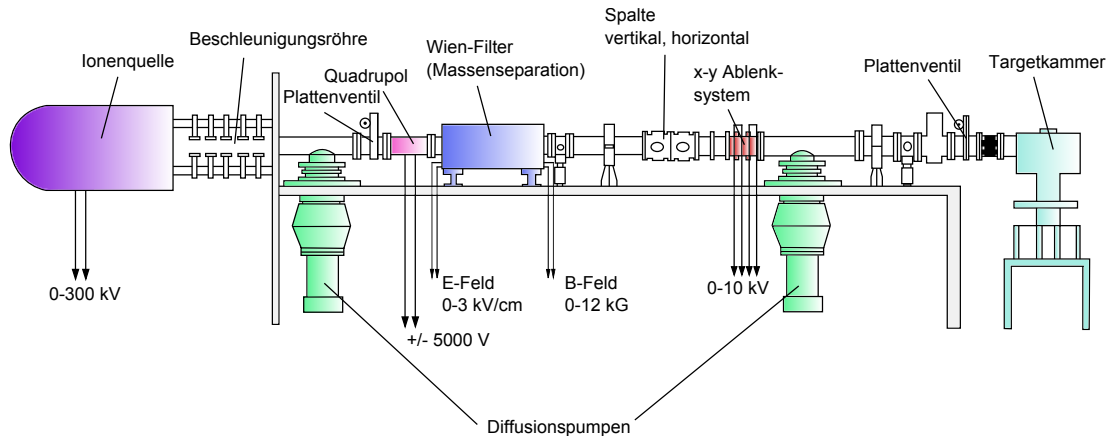


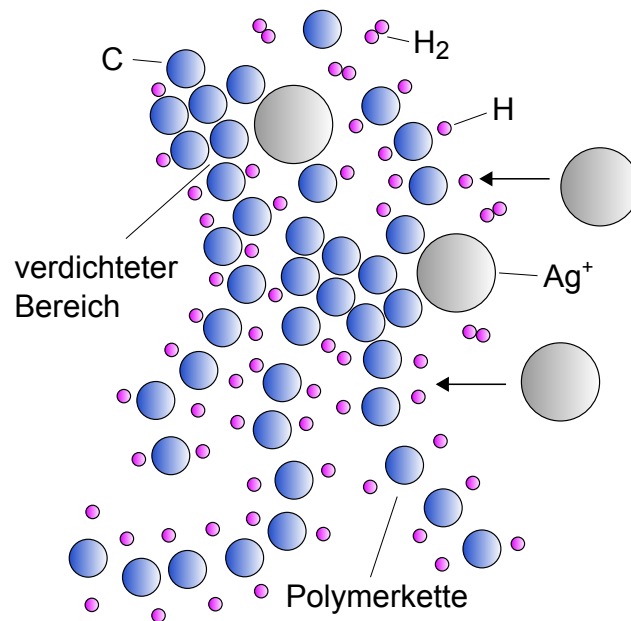
Abb. 3.5: Aufbau eines 300 keV Implanters nach [13].

### 3.4 Umwandlung von UHMWPE in DLC

Aufgrund seiner chemischen Zusammensetzung, seiner enorm hohen Kettenlänge (ca. 180000 Monomere) und der damit einhergehenden höheren Dichte gegenüber anderen Polyethylenmodifikationen sowie der nahezu vollständigen  $sp^3$ -Hybridisierung, besitzt UHMWPE – gerade in Hinblick auf Letztgenanntes – Eigenschaften, die als Grundlage für eine durch Ionenbeschuss induzierte Umwandlung zu DLC äußerst geeignet scheinen ([15–18]).

Entscheidend dafür wäre nach [14, 16], dass der Wasserstoff im UHMWPE durch den Ionenbeschuss so gut wie möglich ausgetrieben und der Kohlenstoff zugleich lokal verdichtet wird, wodurch wegen der freigewordenen  $sp^3$ -Bindungsplätze eine Vernetzung der Kohlenstoff-Atome untereinander und somit eine Umordnung in eine amorphe Struktur stattfinden kann. Voraussetzung dafür ist, dass sich eine Mindestanzahl an Kohlenstoff-Atomen in der  $sp^3$ -Hybridisierungsstufe befinden müssen. Dies hängt von den beiden Prozessparametern Implantationsdosis (*Fluenz*) und Implantationsenergie insofern ab, als dass die auf die Atome des Polymers übertragene Energie (*Energieeintrag*) das Zustandekommen oder Vernichten der verschiedenen Hybridisierungsstufen bestimmt.

Im Folgenden sollen die Grundzüge eines Modells zur Beschreibung der Polymer-zu-DLC-Transformation (PDT), wie es Schwarz [14] entwickelte, dargestellt werden. Das Modell baut auf dem von Lifshitz et al. entwickelten *Subplantationmodell* auf,



**Abb. 3.6:** Skizzierter Umwandlungsprozess von UHMWPE zu DLC durch Silberimplantation.

das den Wachstumsprozess einer durch Ionenstrahldeposition hergestellten DLC-Schicht beschreibt. Die Wechselwirkung der Ionen mit dem Substrat wird von Lifshitz in drei Phasen unterteilt:

- In der Kollisionsphase ( $\sim 10^{-13}$  s) verliert das eintreffende Ion Energie aufgrund von atomaren Kollisionen, Ionisationsprozessen sowie Anregung von Phononen, so dass es schließlich in einer gewissen Tiefe zum Stillstand kommt. Aus festen Bindungsplätzen herausgeschlagene Atome werden ebenfalls zu Projektilen (*Recoils*), wodurch Stoßkaskaden entstehen, die neben der Einlagerung des Ions zu einer Erhöhung der lokalen Dichte führen.
- In der Thermalisierungsphase ( $\sim 10^{-12}$  s) kommt es zu einer lokalen Änderung der Bindungsverhältnisse durch die zuvor stattgefundenene räumlich konzentrierte, starke Anregung von Phononen (*Thermal Spikes*).
- In der Relaxationsphase ( $\geq 10^{-10}$  s) nehmen alle Zwischengitteratome (*Interstitials*) und angeregte Atome einen Bindungszustand ein, der durch die umgebende Dichte und durch die Zahl möglicher Bindungspartner bestimmt ist.

Ausgehend davon können die für die PDT grundlegenden Prozesse bzgl. Verdichtung,  $\text{sp}^3$ -Anteil und Wasserstoffgehalt näher beschrieben werden.

### 3.4.1 Verdichtung und $sp^3$ -Anteil

Der Prozess, aus dem eine Verdichtung des Materials resultiert, ist stark von der Anzahl der erzeugten Recoils abhängig. Die Zahl der Recoils wiederum ist proportional zum nuklearen Energieverlust, der – wie in Abb. 3.7 (b) gezeigt – für Ionen größerer Masse deutlich höher ist als für Ionen kleiner Masse. Das Verhältnis zwischen nuklearem und elektronischem Energieverlust ist dabei umso höher, je niedriger die Implantationsenergie ist. Der gesamte Energieverlust, also die Summe aus elektronischem und nuklearem Energieverlust, steigt in dem für diese Arbeit relevanten Energiebereich kontinuierlich mit zunehmender Implantationsenergie an.

Bei gleicher Implantationsenergie und Fluenz wäre also für eine mit Silberionen durchgeführte Implantation eine stärkere Erhöhung der lokalen Dichte zu erwarten als bei einer Implantation mit Stickstoffionen.

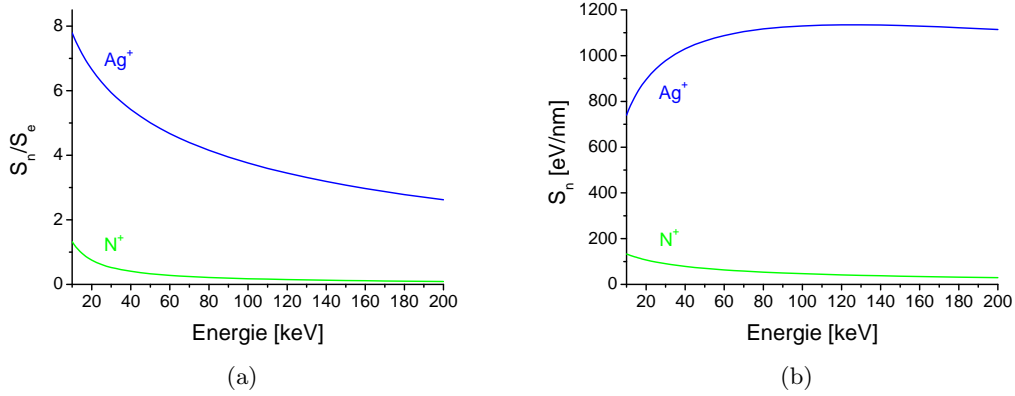
Der  $sp^3$ -Anteil steht nach Lifshitz in enger Beziehung mit der Verdichtung, und zwar insofern, dass eine erhöhte Dichte die Bildung von  $sp^3$ -Bindungen begünstigt. Dennoch geht Schwarz mit Bezugnahme auf Hofsäss [19] davon aus, dass bei der PDT eine Bildung von  $sp^3$ -Bindungen ausgeschlossen werden kann. Diese Aussage wird für die spätere Diskussion bzgl. der in dieser Arbeit durchgeführten Messungen jedoch kritisch betrachtet, vor allem, da sie sich auf das von Hofsäss entwickelte Konzept der Thermal Spikes stützt, das nur für Implantationsenergien von höchstens 10 keV experimentell verifiziert worden zu sein scheint, in vorliegender Arbeit jedoch mit deutlich höheren Energien implantiert wurde.

Das hier vorgestellte Modell zur PDT geht also von einem Übergang der  $sp^3$ -hybridisierten C-Atome in den thermodynamisch günstigeren  $sp^2$ -Zustand aus, der sich zwar abhängig von den Prozessparametern schnell oder langsam, in jedem Fall aber fortschreitend vollzieht, so dass der anfänglich fast 100%-ige  $sp^3$ -Anteil stetig abnimmt.

### 3.4.2 Wasserstoffaustrieb

Ein allgemein anerkanntes theoretisches Modell zur Beschreibung des Wasserstoffaustriebs durch Ionenbeschuss ist das sog. *bulk molecular recombination model*, welches in [20, 21] detailliert beschrieben wird. Dabei wird um die Ionentrajektorie ein räumlich begrenztes zylinderförmiges Volumen gewählt, innerhalb dessen das Ion durch einen auf die elektronische Abbremsung zurückzuführenden Energieübertrag Wasserstoffatome abspalten kann. Für die weitere Reaktion der freien Wasserstoffatome gibt es im Wesentlichen drei mögliche Prozesse:

- Abgespaltene H-Atome diffundieren aus dem Volumenelement heraus.



**Abb. 3.7:** Simulierte Implantation in Polyethylen: (a) Verhältnis zwischen nuklearem und elektronischem Energieverlust, (b) Nuclearer Energieverlust in Abhängigkeit von der Implantationsenergie.

- Abgespaltene H-Atome werden wieder an Fehlstellen gebunden (*trapping*).
- Zwei abgespaltene H-Atome rekombinieren zu einem H<sub>2</sub>-Molekül, wodurch sie nicht mehr an Fehlstellen gebunden werden können und durch Diffusion das Volumenelement verlassen.

Die Änderung der Wasserstoffdichte  $\rho_H$  in Abhängigkeit von der Anzahl der in das Material implantierten Ionen  $\phi$  wird durch eine Verlustatengleichung zweiter Ordnung beschrieben

$$\frac{d\rho_H}{d\phi} = -P_a^2 P_r A \rho_H (V_c \rho_H - 1) \quad (3.12)$$

mit  $P_a$  und  $P_r$  als Wahrscheinlichkeiten für die Abspaltung und Rekombination von Wasserstoff,  $V_c$  als das gewählte Volumenelement um die Ionentrajektorie und  $A$  als Querschnittsfläche dieses Elements. Als Lösung dieser Gleichung erhält man:

$$\rho_H(\phi) = \left[ V_c + \left( \frac{1}{\rho_H(0)} - V_c \right) e^{-P_a^2 P_r A \phi} \right]^{-1}. \quad (3.13)$$

Berücksichtigt man die vom Ion erzeugten Sekundärelektronen, die ihrerseits auch Wasserstoffatome abspalten können, so kommen in Gleichung 3.13 weitere Terme hinzu, auf die hier außer durch einen Verweis auf die Literatur [14] nicht weiter eingegangen werden soll.

Bei Implantationsenergien von einigen 10 keV (ein Energiebereich, in dem in nachfolgendem experimentellen Teil gearbeitet wurde) müssen nukleare Abbremsmechanismen berücksichtigt werden, die im *bulk molecular recombination model* wegen des überwiegenden elektronischen Anteils bei Energien im MeV-Bereich (in dem innerhalb der Literatur hauptsächlich gearbeitet wird) vernachlässigt werden. Für die Rekombination zweier H-Atome bedeutet dies, dass durch nukleare Stöße, entweder zwischen dem Ion und zwei H-Atomen oder zwischen einem zurückgestreuten und einem abgespaltenen H-Atom, diese beiden Wasserstoffatome verlangsamt und auf einen kritischen Abstand zueinander gebracht werden können, so dass eine Rekombination zu H<sub>2</sub> möglich wird. Die zugehörige Verlustratengleichung ist ähnlich wie oben eine Ratengleichung zweiter Ordnung [14], so dass auch die Lösung dieser Gleichung ähnlich zu Gleichung 3.13 sein wird.

$$\frac{d\rho_H}{d\phi} \propto \rho_H^2 \quad (3.14)$$

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass die Wasserstoffkonzentration im Polymer mit zunehmender Fluenz der zu implantierenden Ionen abnimmt. Wie oben bereits erwähnt, ist die Fluenz jedoch ein in Hinblick auf die Anzahl an sp<sup>3</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatomen sensibler Parameter, so dass für eine Umwandlung von UHMWPE zu DLC geeignete Prozessparameter, das heißt ein geeignetes Verhältnis zwischen Ionensorte, Ionenenergie und Fluenz, nötig sind.

#### 3.4.3 3-Phasen-Modell

Beim Modell zur PDT können grundsätzlich drei Phasen unterschieden werden, deren Übergang sich fließend mit zunehmender Fluenz vollzieht: Vernetzung, Verdichtung und Graphitisierung (Abb. 3.8).

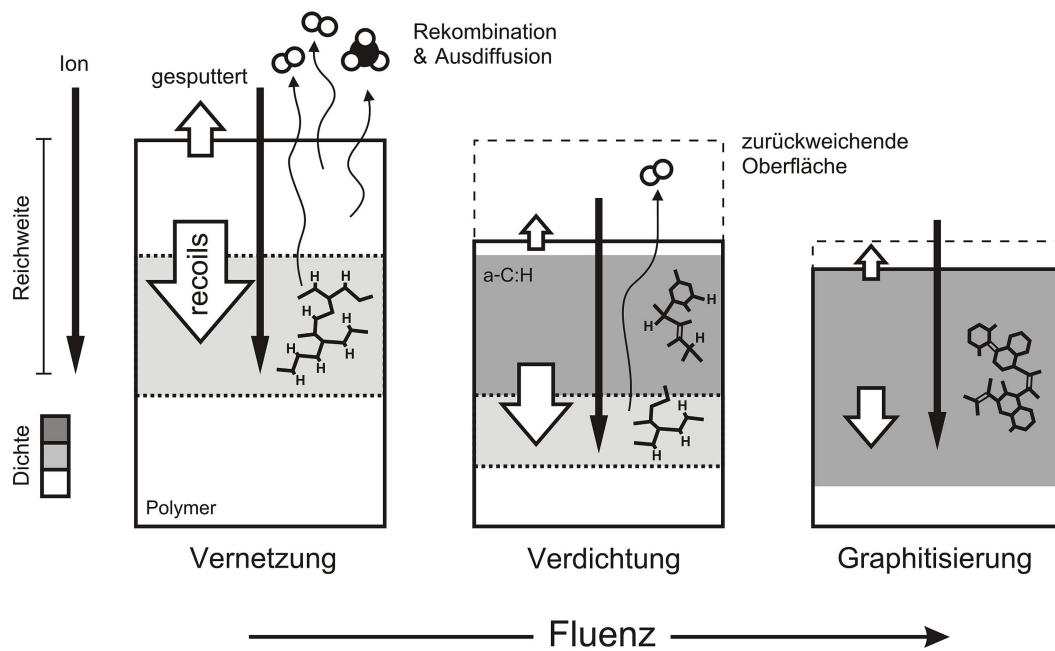
Die Phase der Vernetzung zeichnet sich dadurch aus, dass durch Wasserstoffaustritt und die ersten entstandenen Recoils einerseits eine Verdichtungszone in einer bestimmten, von der Reichweiteverteilung der Ionen abhängigen Tiefe entsteht, andererseits das Ausbilden einer Verarmungszone an der Oberfläche zustande kommt. Während in der Verdichtungszone eine starke Vernetzung der Polymerketten stattfindet, kommt es in der Verarmungszone zu einem durch Sputtern, Rekombination und Ausdiffusion bedingten Materialverlust, so dass die Verarmungszone mehr und mehr zu einer dünnen Oberflächenschicht zusammenschrumpft oder sogar vollständig abgetragen wird.

In der Verdichtungsphase verschiebt sich das Implantationsprofil aufgrund der zurückweichenden Oberfläche in tiefere Bereiche des Polymers. Es bildet sich eine a-C:H Schicht,



deren Qualität in Hinblick auf den  $sp^3$ -Anteil und den Wasserstoffgehalt neben der Implantationsenergie stark von der Fluenz abhängt. Wird eine optimale Fluenz überschritten, kommt es zur dritten Phase.

In der Phase der Graphitisierung verschiebt sich das Implantationsprofil nicht weiter, da keine nennenswerte Verdichtung mehr stattfindet. Der Wasserstoffgehalt ist soweit abgesunken, dass sich der Umwandlungsprozess von  $sp^3$  zu  $sp^2$  durch den weiteren Ionenbeschuss schneller vollzieht als in der Phase zuvor und es zu einer verstärkten Bildung von amorphen Graphit kommt.



**Abb. 3.8:** 3-Phasen-Modell der PDT [14].



## Kapitel 4

# Oligodynamie

Der Begriff *Oligodynamie* (gr. ὀλίγος *oligos* für „wenig“; δύναμις *dynamis* für „Kraft“) geht auf die Forschungsarbeiten des Schweizer Botanikers C. von Nägeli gegen Ende des 19. Jahrhunderts zurück und bezeichnet einen antimikrobiellen Effekt bei Metallen, der bereits bei kleinsten Mengen Wirksamkeit zeigt. Von Nägeli konnte bei Algen, welche zuvor mit äußerst verdünnten Metallsalzlösungen in Berührung gebracht wurden, Absterbebilder beobachten, die sich von solchen, wie man sie bei metallischer Gifteinwirkung erwartet hätte, deutlich unterschieden [22]. Dieselben Absterbebilder zeigten sich auch, sobald die Algen in Wasser gelegt wurden, welches sich zuvor kurzzeitig in Kontakt mit einem Metall befand.

Die Tatsache jedoch, dass bestimmte Metalle wie z.B. Silber oder Kupfer eine antimikrobielle Wirkung zeigen, war der Menschheit schon lange vor von Nägeli bekannt. So beschreibt der griechische Geschichtsschreiber Herodot eine Vorgehensweise des persischen Großkönigs Cyrus des Großen (550-529 v. Chr.) in Hinblick auf dessen Geschick, seine Truppen zu versorgen, indem er schildert, dass jener auf Feldzügen das Wasser für seine Armee in silbernen Bottichen mit sich führte, um dieses länger haltbar zu machen [23]. Ferner ist der medizinische Einsatz von Silberfolien zur Wundbedeckung oder von mit Kupfer in Kontakt gebrachten Ölen, welche für die Behandlung von Geschwüren verwendet wurden, sowohl für die alt-ägyptische als auch für die alt-chinesische Kultur historisch nachgewiesen [24].

### 4.1 Erste Erklärungsversuche

Bei der Erklärung des oligodynamischen Effekts standen sich Anfang des 20. Jahrhunderts mehrere Theorien gegenüber. Als die drei Wichtigsten galten dabei [22]:

- Die Fernwirkung.
- Die Ionenwirkung.
- Die katalytische Oxidation.

Im Folgenden soll näher auf diese drei Theorien eingegangen werden.

### 4.1.1 Theorie der Fernwirkung

Eine Theorie, die im Zuge der wissenschaftlichen Auseinandersetzung mit dem Thema Oligodynamie vergleichsweise schnell (1917) auftauchte, jedoch genauso schnell widerlegt wurde, war die Theorie der Fernwirkung nach P. Saxl. Demzufolge handle es sich bei der Oligodynamie um eine noch nicht verstandene fernwirkende physikalische Kraft, die als vom Metall emittierte Strahlung aufgefasst werden kann [24]. Nach Saxl ist der direkte (chemische) Kontakt des Metalls mit dem Bakterium nicht verantwortlich für die desinfizierende Eigenschaft des Metalls. Jedoch konnte bei allen Versuchen, die dies beweisen sollten, ein direkter Kontakt mit dem Metall nachgewiesen werden [22], so dass diese Theorie bald ihre Grundlage verlor.

### 4.1.2 Theorie der Ionenwirkung

Von Nägeli und viele andere Wissenschaftler waren im Gegensatz zu Saxl von einer direkten Beteiligung in Lösung freigesetzter Metallionen bei der Abtötung von Bakterien überzeugt. Sie gingen davon aus, dass die Metallionen von der Bakterienoberfläche adsorbiert werden, wodurch der Teilungsprozess des Bakteriums durch eine Art „mechanische Absperrung“ der Membran gehemmt würde [24]. Ein Unterschied zur Metallgiftwirkung wäre dadurch gegeben, dass die Metallionen nicht *im* Bakterium chemisch reagieren, sondern *am* Bakterium. Dieser Unterschied konnte experimentell durch Beobachtungen an Pilzen nachgewiesen werden.

Die Grundlage für eine oligodynamische Wirksamkeit stellt gemäß dieser Theorie also das Vorhandensein von Metallionen dar, wobei beobachtet werden konnte, dass sich elementar verschiedene Metallionen in ihrer Wirksamkeit unterschieden. So zeigten Ag-, Cu- oder Mo-Ionen bei gleicher Ionenkonzentration eine höhere antimikrobielle Wirkung als beispielsweise Sn- oder Al-Ionen [22]. Ferner konnte gezeigt werden, dass die Ionisation selbst von verschiedenen Faktoren, wie z.B. Temperatur, Wasserstoffionenkonzentration, Lösungstension und (für nachfolgenden Abschnitt wichtigen) gelöstem Sauerstoff, abhängt. Für silberhaltiges Wasser konnte als Wirksamkeitsgrenze eine Silberionenkonzentration von  $\text{pAg} = 7,5$  bestimmt werden. Wie beim pH-Wert entspricht pAg dabei

dem negativen Logarithmus der Silberionenkonzentration. Somit ist eine Silberlösung bereits ab einen Silberanteil von 2-3 µg/l oligodynamisch wirksam [24].

#### 4.1.3 Theorie der katalytischen Oxidation

Im Jahr 1921 gelang es Sordelli und Wernicke zu zeigen, dass Kupfer und Silber in bestimmter Konzentration nur in Anwesenheit von Sauerstoff oder Kohlendioxid oligodynamisch wirksam sind [22]. Herzberg und Süpfle untermauerten diesen Befund, indem sie experimentell nachwiesen, dass sowohl kolloidales Silber als auch kolloidales Gold bei Zufuhr von Sauerstoff eine wesentlich höhere antimikrobielle Wirkung zeigen. So erträgt das Bakterium *Bacterium pneumoniae Friedlaender* unter Sauerstoffabwesenheit eine 500 mal höhere Kollargol-Konzentration (kolloidales Silber) als unter Sauerstoffanwesenheit [25]. Für Silbernitrat oder Goldchlorid konnte jedoch keine Steigerung der oligodynamischen Wirksamkeit durch Sauerstoffzufuhr beobachtet werden.

Dadurch kam Süpfle zu dem Schluss, dass der Sauerstoff die Ionisation der Metallionen steigern müsse, die ja nach der Theorie der Ionenwirkung für den oligodynamischen Effekt ausschlaggebend sind. Bei Metallen in kolloidaler Form, die wenige bis gar keine Metallionen freisetzen, würde die Zufuhr von Sauerstoff daher eine große Steigerung der Ionisation bewirken, während bei Metallsalzen, die ja ohnehin in Lösung stark dissoziieren, der Effekt unbedeutend und daher nicht zu beobachten wäre.

Herzberg hingegen war der Auffassung, dass die bakterizide Wirkung von Metallen in zwei Vorgänge zu unterteilen sei, nämlich in eine Metallgift- und eine Sauerstoffwirkung [22]. Die Metallgiftwirkung wäre ein – wie oben bereits erwähnter – Prozess im Inneren des Bakteriums, während die Sauerstoffwirkung als eine (durch die adsorbierten Metallionen begünstigte) Anreicherung von Sauerstoff an das Bakterium verstanden werden könne, was letztendlich über eine direkte Oxidation oder Dehydrierung zum Absterben oder zur Wachstumshemmung des Bakteriums führen würde.

## 4.2 Heutiger Wissensstand

Obwohl die chemischen und mikrobiologischen Vorgänge beim Auftreten des oligodynamischen Effekts heutzutage besser verstanden sind als zu Anfang des vorherigen Jahrhunderts, existiert dennoch keine klare, eindeutige Erklärung des Effekts. Vor allem auf die Frage bezüglich des Unterschiedes zur Metallgiftwirkung, der sich dahingehend äußert, dass das Absterbebild einer Zelle bei Erhöhung der Metallionen-Konzentration ein anderes (für die Toxizität von Metallen typisches) ist als bei geringerer Konzentration, scheint

es noch keine klare Antwort zu geben. So werden bei der Erklärung der Oligodynamie dieselben chemischen Vorgänge als Ursache für den Zelltod wie für die Metallgiftwirkung aufgeführt (Anlagerung an DNA, Zerstörung der Zellwand), jedoch mit dem Unterschied, dass bei letzterer weitere Vorgänge (z.B. Senkung der Kaliumionenkonzentration im Inneren der Zelle, Zerstörung der Mitochondrien) hinzukommen [26]. Der Schluss liegt also nahe, es könne sich bei der Oligodynamie um eine Metallgiftwirkung im „kleinen Maße“ und nicht um einen eigenständigen Effekt handeln.

Moderne Erklärungsansätze für die oligodynamische Wirkung am Beispiel des Silbers sind folgende:

- Ag-Ionen dringen in die Zelle ein und sind dort an der Bildung von Hydroxylradikalen beteiligt, die ihrerseits durch Peroxidation von Lipiden die Zellwand schädigen oder durch Bindung an Thiolgruppen (-SH) die Ausbildung von Proteinen oder einer DNA-Struktur behindern können [27].
- Ag-Ionen gehen mit Elektronendonatoren in und an der Zelle irreversible Bindungen ein. Als Bindungspartner gelten Imidazol-, Amino-, Thio-, Carboxylat- und Phosphatgruppen. Durch Inhibition (Hemmung) des transmembranösen Energietransportes sowie durch Inhibition der Translation und Transkription von DNS und Proteinen, werden die wichtigen biologischen Funktionen der Zelle außer Kraft gesetzt [28].
- Durch Ag-Ionen katalysierter atomarer Sauerstoff bindet an Thiolgruppen auf der Oberfläche von Bakterien oder Viren und blockiert damit die Atmung und den Elektronenaustausch [29].

Auch wenn eine vollständige Erklärung des Effekts noch nicht gegeben ist, so ist dennoch die antimikrobielle Wirksamkeit bei kleinsten Mengen (ab ca. 35 ppb [28]) sowie die Abhängigkeit des Effekts von der Metallionenkonzentration erwiesen. Die Grundlage für den gezielten medizinischen Einsatz ist dadurch gegeben. Dabei wird vor allem den Metallen, die in kolloidaler Form vorliegen können, große Aufmerksamkeit zuteil, da diese langsam, aber stetig Metallionen freisetzen, was eine langanhaltende Wirksamkeit (mehrere Wochen) zur Folge hat. Dadurch scheint ein Einsatz gerade bei Implantaten als Antibiotikum-Ersatz oder -Zusatz möglich.

# Kapitel 5

## Analysemethoden

In diesem Kapitel werden die für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit relevanten experimentellen Methoden vorgestellt. Dazu werden die jeweils zugrunde liegenden physikalischen Prinzipien beschrieben und anschließend der jeweilige Messaufbau im Wesentlichen dargestellt.

### 5.1 Ramanspektroskopie

#### 5.1.1 Physikalische Grundlagen

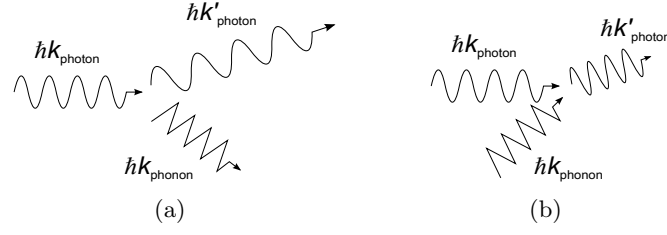
Der Raman-Effekt, 1923 durch den indischen Physiker C.V. Raman entdeckt, beruht auf inelastischer Streuung von Photonen an Materie. Im Gegensatz zur Röntgenstreuung (elastische Streuung, *Rayleigh*-Streuung) erfährt das gestreute Photon einen Energieverlust (*Stokes-Prozess*) oder einen Energiegewinn (*Anti-Stokes-Prozess*) und somit in jedem Fall eine Frequenzverschiebung. Die Analyse dieser Frequenzverschiebung erlaubt Rückschlüsse auf das Material, an dem gestreut wurde.

Die Wechselwirkung der Photonen mit dem Kristallgitter kann quantenmechanisch als inelastischer Stoß zwischen Photonen und Phononen (Schwinguingsquanten), mit dazugehörigem Energie- und Impulsübertrag, beschrieben werden (siehe Abb. 5.1). Somit würde beim *Stokes Prozess* ein Phonon erzeugt (Gl. 5.1) und entsprechend beim *Anti-Stokes Prozess* ein Phonon vernichtet werden (Gl. 5.2).

$$\hbar k'_{\text{Photon}} = \hbar k_{\text{Photon}} - \hbar k_{\text{Phonon}} \quad (5.1)$$

$$\hbar k'_{\text{Photon}} = \hbar k_{\text{Photon}} + \hbar k_{\text{Phonon}} \quad (5.2)$$

Durch die Messung der Ramanverschiebung des eingestrahnten Lichts kann die Inten-



**Abb. 5.1:** Inelastischer Photon-Phonon Stoß: (a) Stokes-Prozess, (b) Anti-Stokes-Prozess.

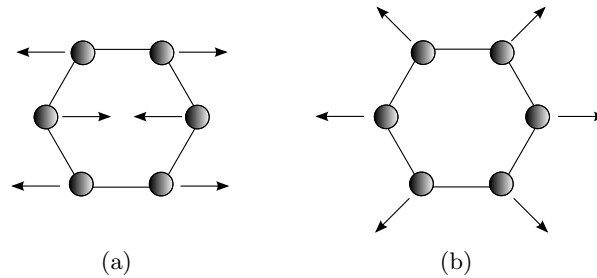
sität verschiedener Schwingungsmoden gemessen und untereinander verglichen werden. Zwei Schwingungsmoden von Kohlenstoff sind für die ramanspektroskopische Untersuchung von DLC von Bedeutung. Zum einen die Atemschwingung von Sechsfach-Kohlenstoffringen (sog. *D-Mode*, engl. *disordered*), die nur bei ungeordnetem Kohlenstoff auftritt, zum anderen die Streckschwingung (sog. *G-Mode*, engl. *graphite*), charakteristisch für kristallinen Kohlenstoff. Beide Schwingungsmoden sind in Abb. 5.2 gezeigt, wobei die G-Mode nur durch die Relativbewegung von zwei  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen zustande kommt. Sie tritt somit auch in Kohlenstoffketten auf und ist nicht auf ringförmige Anordnungen beschränkt. Bei beiden Schwingungsmoden liegt der Kohlenstoff  $sp^2$ -hybridisiert vor. Schwingungsmoden von  $sp^3$ -Bindungen haben eine viel geringere Intensität als die von  $sp^2$ -Bindungen, da deren  $\pi$ -Elektronen das einfallende Licht viel stärker polarisieren können. Insofern werden bei der Untersuchung von DLC  $sp^2$ - und nicht  $sp^3$ -basierende Schwingungsmoden gemessen. Der spätere Rückschluss auf den  $sp^3$ -Anteil erfolgt nicht über eine direkte Messung des  $sp^2$ -Anteils, sondern indirekt über das Verhältnis verschiedener  $sp^2$ -Schwingungsmoden, nämlich der D- bzw. G-Mode. Das Verhältnis der Intensitäten dieser beiden Schwingungsmoden steht nach Robertson [7] in direktem Zusammenhang mit der in Abschnitt 2.2 erwähnten Größe von  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoff-Clustern.

$$\frac{I(D)}{I(G)} \propto L_a^2 \quad (5.3)$$

Dabei ist  $L_a$  der Durchmesser eines solchen Clusters. Die Größe der Cluster steht in Verbindung mit dem  $sp^2$ -Anteil innerhalb des DLC, somit kann indirekt über das Verhältnis  $I(D)/I(G)$  auch der  $sp^3$ -Anteil bestimmt werden, da in DLC Kohlenstoff hauptsächlich nur in diesen beiden Hybridisierungen auftritt. Robertson stellt in seiner Arbeit einen auf die Ergebnisse von [30] basierenden experimentellen Zusammenhang zwischen dem  $I(D)/I(G)$ -Verhältnis und dem  $sp^3$ -Anteil bei amorphen Kohlenstoffen



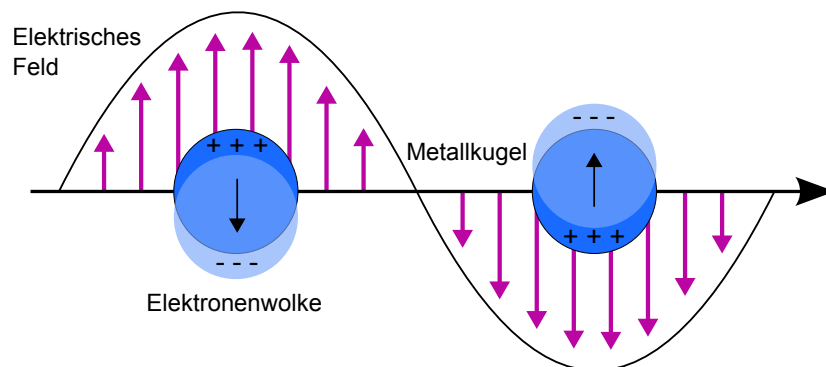
vor. Dabei wird deutlich, dass ein niedriges  $I(D)/I(G)$ -Verhältnis einen hohen  $sp^3$ -Anteil widerspiegelt. Zudem konnte eine Verschiebung der G-Mode in einen anderen Wellenzahlbereich beobachtet werden, die in ähnlicher Relation zum  $sp^3$ -Anteil steht. So verschiebt sich ausgehend von nahezu 0%  $sp^3$  die G-Mode von  $1600\text{ cm}^{-1}$  zu  $1500\text{ cm}^{-1}$  mit steigendem  $sp^3$ -Anteil.



**Abb. 5.2:** Schwingungsmoden von Kohlenstoff nach [8]: (a) G-Mode, (b) D-Mode.

### 5.1.2 Oberflächenverstärkte Ramanstreuung

Unter Anwesenheit oberflächennaher Metall-Nanostrukturen kann bei der Ramanspektroskopie ein Effekt auftreten, der seit seiner Entdeckung im Jahre 1974 durch Fleischmann et al. als oberflächenverstärkte Ramanstreuung (SERS, engl. *Surface Enhanced Raman-Scattering*) bezeichnet wird. Dabei können die Ramanbanden um einen Faktor von bis zu  $10^6$  verstärkt werden [31]. Eine Voraussetzung für das Auftreten des Effekts ist nach [32], dass die Metall-Nanostrukturen eine Dimension von  $a \leq \lambda/15$  aufweisen, wobei  $\lambda$  die Wellenlänge des eingestrahlten Lichts ist. Als SERS-aktive Metalle gelten vor allem Silber, Gold und Kupfer.



**Abb. 5.3:** Veranschaulichung der resonanten Oberflächenplasmonen-Anregung nach [31].

Für die Verstärkung der Intensität der Raman-Streuung, die ihrerseits auf der Induktion eines Dipolmoments  $\mu$  basiert, welches mit  $\mu = \alpha E$  gegeben und somit proportional zur Molekülpolarisierbarkeit  $\alpha$  und zum lokalen elektrischen Feld  $E$  ist, gibt es zwei Möglichkeiten. Entweder wird durch die Metallpartikel das lokale elektrische Feld verstärkt (*elektromagnetischer Anteil*) oder es wird die Molekülpolarisierbarkeit erhöht (*chemischer Anteil*). Meist treten beide Teileffekte gleichzeitig auf, wobei der elektromagnetische mit einem Verstärkungsfaktor von  $10^4$ - $10^5$  gegenüber dem chemischen mit einem Faktor von  $10$ - $10^2$  deutlich höher bilanziert ist. Während beim chemischen Anteil die Erhöhung der Polarisierbarkeit durch einen Ladungstransfer zwischen Metall und Molekül zustande kommt, wird die Verstärkung des lokalen elektrischen Feldes durch resonante Streuung des eingestrahnten elektrischen Feldes an Oberflächenplasmonen des Metalls verursacht. Die Verstärkung ist umso höher, je mehr die Frequenz des eingestrahnten Lichts mit der Plasmonenfrequenz übereinstimmt. Die Plasmonenfrequenz ist nach [32] abhängig von Größe und Form der Metallpartikel. Die Verstärkung der Intensität ist unter Berücksichtigung des elektromagnetischen Anteils proportional zum Quadrat des eingestrahnten elektrischen Feldes  $E_{\text{ein}}$ .

$$I_{\text{SERS}} \propto E_{\text{ein}}^2 \quad (5.4)$$

Entscheidend für diese Arbeit ist die Tatsache, dass beim Auftreten des SERS-Effekts nicht alle Ramanbanden gleichmäßig verstärkt werden (vgl. [31, 33]), so dass das Intensitätsverhältnis zwischen zwei Moden (z.B. zwischen G- und D-Mode) möglicherweise verfälscht wird.

### 5.1.3 Experimenteller Aufbau

Nachstehende Skizze zeigt den prinzipiellen Aufbau einer Anordnung zur Ramanspektroskopie. Der Laserstrahl trifft zunächst auf einen Monochromator, der es ermöglicht, eine scharfe Laserlinie zu erzeugen. Anschließend wird der Strahl über ein Linsensystem in das Mikroskop gelenkt und trifft daraufhin gebündelt auf die Probe. Das von der Probe zurückgestrahlte Licht wird wiederum über das Mikroskop in ein Spektrometer gelenkt, woraufhin mithilfe eines Computers die Intensitäten der einzelnen Frequenzen in diesem Lichtbündel gemessen werden.

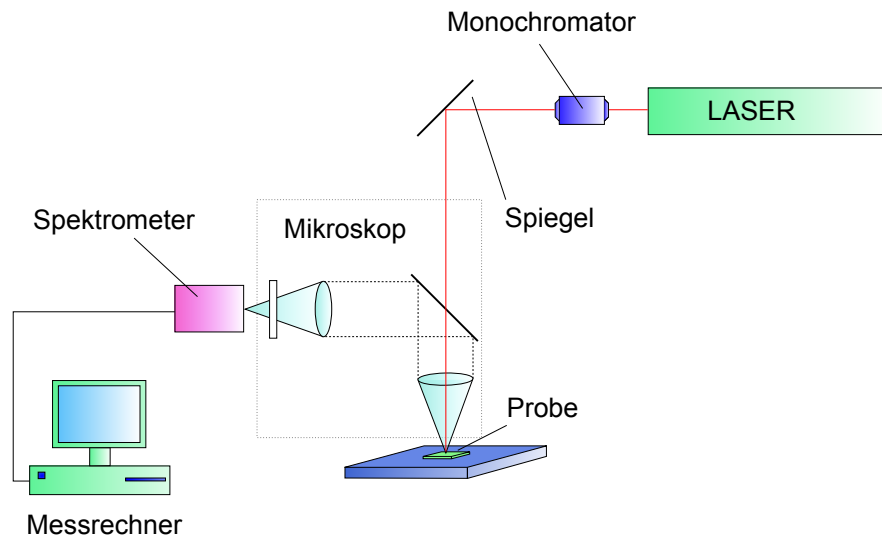


Abb. 5.4: Experimenteller Aufbau einer Raman-Messapparatur.

## 5.2 Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie

### 5.2.1 Physikalische Grundlagen

Die Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie (engl. *Rutherford-Backscattering-Spectrometry*, RBS) basiert auf der Messung des Energieverlustes eines an dem zu untersuchenden Material gestreuten Helium-Ionenstrahls. Da die Streuung am Material als klassischer Zwei-Teilchen-Stoß zwischen Helium-Ion und Target-Atom aufgefasst werden kann, ist es möglich, unter Berücksichtigung der Energie- und Impulserhaltung Rückschlüsse auf die Masse der Targetatome und somit auf die chemische Zusammensetzung des Targets zu ziehen. Das Verhältnis der Energie zwischen gestreuten und einfallenden Ionenstrahl wird als k-Faktor bezeichnet. Der k-Faktor ist wegen der Abhängigkeit von der Targetatommasse unter sonst gleichbleibenden Parametern (Streuwinkel  $\theta$  und Ionenmasse  $m_{\text{He}}$ ) eine atomspezifische Größe.

$$k = \left( \frac{\cos \theta + \sqrt{\left(\frac{m_{\text{T}}}{m_{\text{He}}}\right)^2 - \sin^2 \theta}}{1 + \frac{m_{\text{T}}}{m_{\text{He}}}} \right)^2 \quad (5.5)$$

Um eine möglichst hohe Massenauflösung zu erhalten, wird der Detektor meist so aufgestellt, dass sich ein Streuwinkel von nahezu  $180^\circ$  ergibt (bei  $180^\circ$  würden rückgestreute

Teilchen mit einfallenden kollidieren).

Für die Energie eines nach der Streuung detektierten Teilchens gilt:

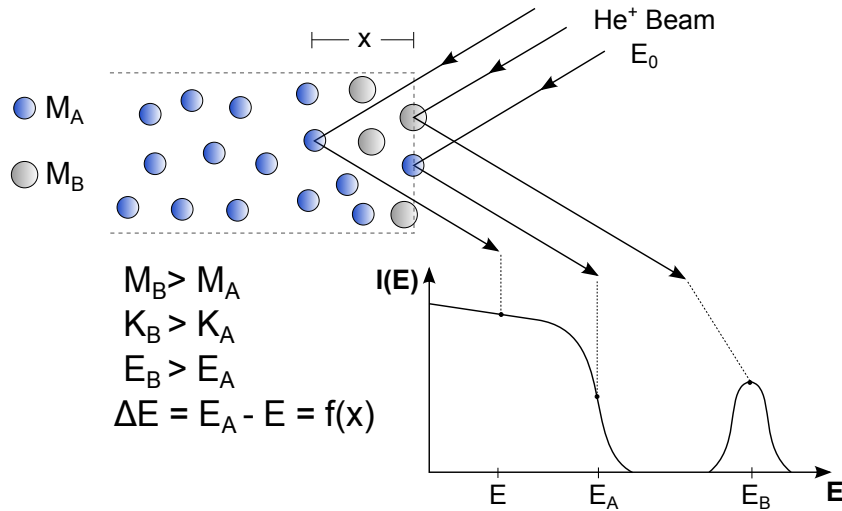
$$E_{\text{He}}(x) = k \left[ E_0 - \int_0^{a_1} \frac{dE}{dx} dx \right] - \int_0^{a_2} \frac{dE}{dx} dx \quad (5.6)$$

mit  $E_0$  als Energie des einfallenden Ionenstrahls und  $a_1$  sowie  $a_2$  als versuchsbedingte Abstände zur Oberfläche, so dass das erste Integral den Energieverlust bis zu der Streutiefe  $a_1$  beschreibt, während das zweite Integral den Energieverlust beim Verlassen der Probe widerspiegelt.

Der für die Intensität entscheidende differentielle Streuquerschnitt ist durch die rutherfordische Streuformel gegeben und beschreibt die Wahrscheinlichkeit, dass ein um den Winkel  $\theta$  abgelenktes Teilchen in den Raumwinkel  $d\Omega = 2\pi\theta d\theta$  gestreut wird.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_0} \right)^2 \frac{1}{\sin^4 \frac{\theta}{2}} \quad (5.7)$$

Ein typischer Streuprozess mit Streuung in unterschiedlichen Tiefen und an verschiedenen schweren Elementen ist mit Bezugnahme auf das dazugehörige RBS-Spektrum in Abb. 5.5 skizziert dargestellt.



**Abb. 5.5:** Schematische Darstellung der Rutherford-Rückstreuung nach [34].

### 5.2.2 Experimenteller Aufbau

Die wesentlichen Bestandteile der Versuchsanordnung für die Messung der Rutherford-Rückstreuung sind zum einen der Emitter, der – gekoppelt mit einem Ionenbeschleuniger – einen definierten Ionenstrahl zur Verfügung stellt, sowie der Detektor, der es ermöglicht, die Energie der gestreuten Teilchen zu messen. Beide Bauteile können relativ zur Probe gedreht werden, so dass unter einem definierten Streuwinkel gemessen werden kann. In Abb. 5.6 ist der Messaufbau dargestellt.

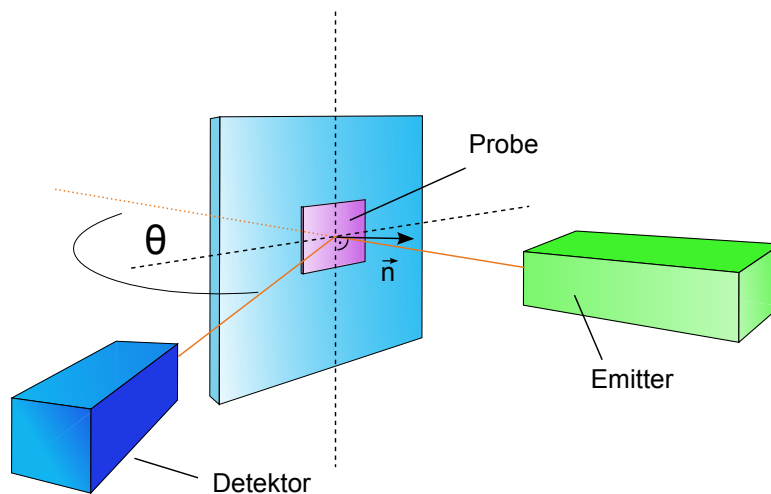


Abb. 5.6: Prinzipieller Messaufbau für die Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie.

## 5.3 Elastische Rückstreu-Detektionsanalyse

Während bei der Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie die Energie der unter einem großen Winkel  $\theta$  zurückgestreuten Ionen gemessen wird, besteht eine weitere Möglichkeit, auf ähnliche Weise die Zusammensetzung des Materials zu bestimmen, darin, die aus dem Material herausgeschlagenen und vorwärtsgestreuten (kleiner  $\theta$ -Winkel) Teilchen zu detektieren. Dieses Verfahren wird als Elastische Rückstreu-Detektionsanalyse bezeichnet (engl. *Elastic-Recoil-Detection-Analysis*, ERDA). Da diesem Analyseverfahren dieselben physikalischen Prinzipien zu Grunde liegen wie der RBS, der Energieübertrag auf das Targetatom nun aber möglichst groß sein soll, ist es nötig, das Material mit hochenergetischen Schwerionen zu bestrahlen. Denn der Energieübertrag ist umso größer, je stärker sich die Massen der beiden Stoßpartner unterscheiden.

Wie im vorherigen Abschnitt lässt sich auch hier ein kinematischer Faktor angeben.

$$k = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cos^2 \phi, \quad (5.8)$$

$\phi$  ist dabei der Streuwinkel des Ejektils.

Ferner kann der Streuquerschnitt angegeben werden als

$$\sigma = \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2 (M_1 + M_2)}{2E_1 M_2} \right)^2 \cos^{-3} \phi. \quad (5.9)$$

Die Versuchsanordnung ist analog zur RBS (siehe Abb. 5.6), jedoch mit dem Unterschied, dass sich Detektor und Emmitter fast gegenüberstehen, der  $\theta$ -Winkel also möglichst klein ist.

## 5.4 Transmissions-Elektronenmikroskopie

### 5.4.1 Physikalische Grundlagen

Die Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) basiert wie die Lichtmikroskopie auf der Beugung von Wellen. Gebeugt werden dabei jedoch keine elektromagnetischen Wellen, sondern Materiewellen, wodurch aufgrund der kleineren Wellenlänge ein viel höheres Auflösungsvermögen erreicht werden kann.

Der Begriff Materiewelle geht auf den Physiker Louis de Broglie zurück, der damit zu Anfang des letzten Jahrhunderts jedem massebehafteten Teilchen einen Wellencharakter zusprach. Für den Zusammenhang zwischen der Wellenlänge  $\lambda$  einer solchen Materiewelle und dem Teilchenimpuls  $p$  fand de Broglie die Beziehung

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (5.10)$$

mit  $h$  als das Plancksche Wirkungsquantum.

Elektronen mit einer für den Betriebsmodus eines TEM typischen Energie von 200 keV besitzen demnach eine Wellenlänge von ca. 0,05 Å, was eine Auflösung bis in den atomaren Bereich ermöglicht.

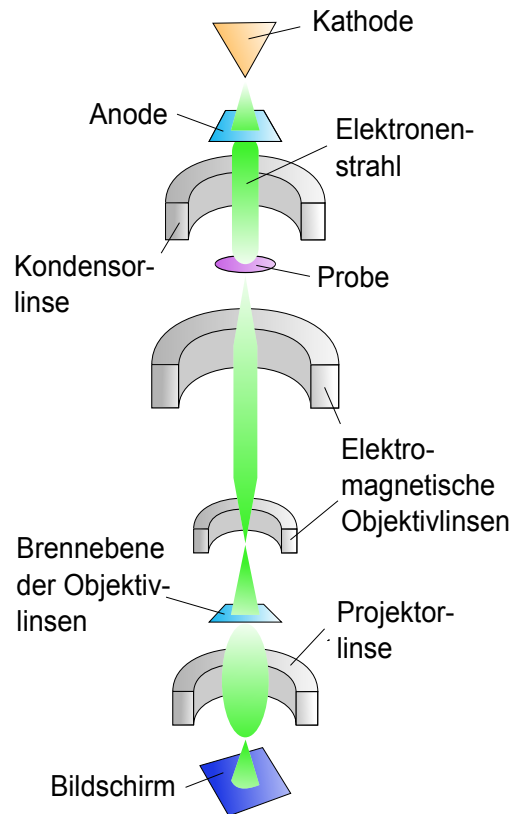


Abb. 5.7: Prinzipieller Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops [35].

#### 5.4.2 Experimenteller Aufbau

Von der Kathode emittierte Elektronen werden zur Anode hin beschleunigt und so auf eine definierte Energie gebracht, wodurch die Wellenlänge der Elektronen festgesetzt wird. Durch eine erste elektromagnetische Linse wird der Elektronenstrahl gebündelt und anschließend auf die Probe gerichtet, die zuvor so präpariert wurde, dass der Elektronenstrahl diese größtenteils durchdringen kann. Ein aus mehreren elektromagnetischen Linsen bestehendes System erlaubt es anschließend, den Strahlengang so zu beeinflussen, dass über mehrere Zwischenbilder eine Vergrößerung erzielt werden kann. Schließlich kann über einen fluoreszierenden Bildschirm oder über eine Kamera das vergrößerte Bild betrachtet werden. Der Aufbau eines TEM ist in Abb. 5.7 gezeigt.

## 5.5 Nanoindention

### 5.5.1 Physikalische Grundlagen

Die Nanoindention stellt ein geeignetes Messverfahren dar, Materialien hinsichtlich bestimmter Eigenschaften wie Härte, Elastizitätsmodul, Reibung und Verschleiß zu prüfen. Der Vorteil gegenüber makroskopischen Verfahren wie Vickers oder Rockwell besteht in der Möglichkeit extrem dünne Schichten zu vermessen, da Messungen mit Eindringtiefen, die nur einige Nanometer betragen, durchgeführt werden können. Zum Einsatz kommt dabei ein Nanoindenter, der es über die Messung/Festsetzung von Normal- und Lateralkräften, sowie Eindringtiefen und Verformungen ermöglicht, Rückschlüsse auf jene Eigenschaften zu ziehen.

Für die verschiedenen Prüfverfahren stehen unterschiedliche Messspitzen zur Verfügung, wobei als die prominenteste die *Berkovich-Spitze*, wie sie in Abb. 5.8 dargestellt ist, aufgeführt werden kann. Eine Berkovich-Spitze hat die Geometrie einer dreiseitigen Pyramide mit Flankenwinkeln von je  $65^\circ$  und ist daher sehr flach. Die Spitze selbst besteht aus Diamant und ist auf einen Edelstahlträger aufgesetzt. Abb. 5.8 zeigt zudem den prinzipiellen Vorgang einer Indention. Über die Messung einer Last-Tiefen-Kurve ist es möglich, auf die Härte des Materials zu schließen, wobei diese durch den Quotienten aus maximaler Normalkraft und dazugehöriger Kontaktfläche bestimmt wird.

$$H = \frac{F_{\max}}{A_c} \quad (5.11)$$

Da eine direkte Messung der Kontaktfläche  $A_c$  nicht möglich ist, muss diese über die Eindringtiefe  $h_c$  und einer zuvor ermittelten Flächenfunktion berechnet werden.

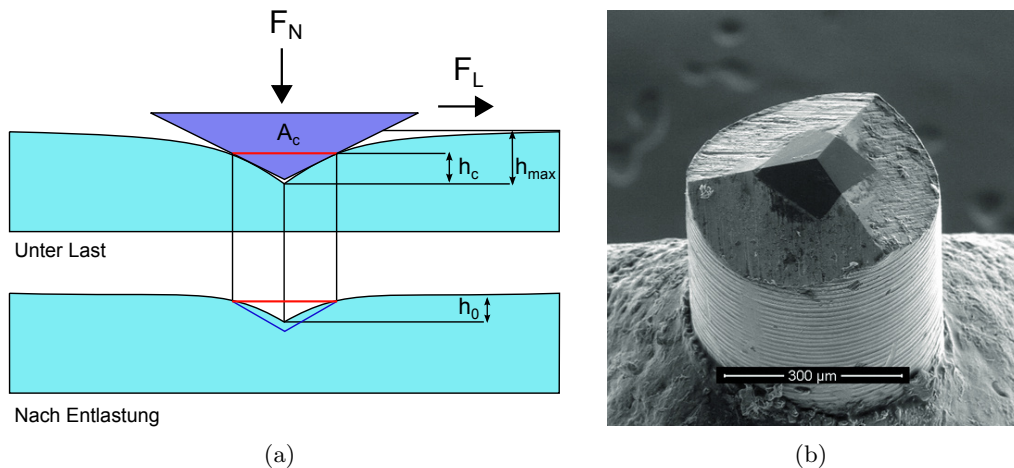
Die Bestimmung des Reibungskoeffizienten  $\mu$  geschieht über die Messung der Lateralkraft  $F_L$ , die nötig ist, um einen definierten lateralen Versatz bei angelegter Normalkraft  $F_N$  zu erwirken.

$$\mu = \frac{F_L}{F_N} \quad (5.12)$$

### 5.5.2 Experimenteller Aufbau

Die für diese Arbeit relevanten Messungen zur Nanoindention wurden an einem Gerät der Firma ASMEC durchgeführt, einem Nanoindenter des Typs UNAT. Dieser besteht





**Abb. 5.8:** (a) Prinzipielles Indentionsverfahren nach [36], (b) REM-Aufnahme einer Berkovich-Spitze [37].

neben einer Kamera aus dem Probenhalter und der Messspitze, die mit Kondensatoren und Piezo-Elementen verbunden ist. Während es möglich ist, über die Piezo-Elemente definierte Kräfte an der Spitze anzulegen, kann über die Messung der Kapazität die Eindringtiefe des Indenters bestimmt werden. Über die Steuerung verschiedener Schrittmotoren kann eine definierte Bewegung des Probenhalters während der Indention eingestellt werden.

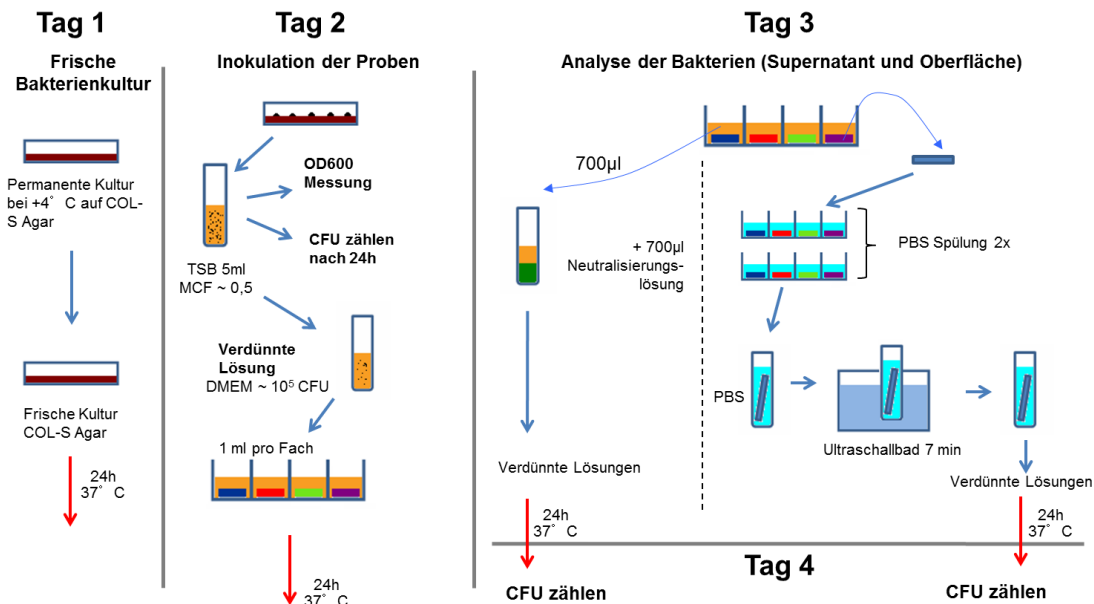
## 5.6 Biologische Untersuchungen

Um die antimikrobielle Wirksamkeit der mit Silber implantierten Proben zu testen, wurde das Wachstumsverhalten von Bakterien sowohl auf der Probenoberfläche als auch in einer der Probe umgebenen Lösung untersucht<sup>2</sup>. Für die Versuche wurde das Bakterium *Staphylococcus epidermidis*, welches neben dem Bakterium *Staphylococcus aureus* als Haupterreger bei Operationen gilt, verwendet.

Der im Nachfolgenden erläuterte Versuchsablauf ist in Abb. 5.9 schematisiert dargestellt.

Um eine Verfälschung der Ergebnisse durch bereits vorhandene Keime zu vermeiden, wurden die zu untersuchenden Proben zunächst  $\gamma$ -sterilisiert (26,5 kGy). Anschließend wurde eine Agar-Platte mit dem Bakterium *Staphylococcus epidermidis* bei 37 °C 24 h lang bebrütet, um frische Kulturen des Bakteriums zu erhalten. Im nächsten Schritt

<sup>2</sup>Die Tests wurden am Klinikum rechts der Isar der Technischen Universität München in der Klinik für Orthopädie durchgeführt.



**Abb. 5.9:** Schematische Darstellung der Arbeitsschritte zum Testverfahren der antimikrobiellen Wirksamkeit [38].

geschah die Inokulation<sup>3</sup> der Proben, dabei wurden die Bakterienkulturen von der Agar-Platte abgelöst und in eine 5 ml TSB-Nährlösung<sup>4</sup> gebracht, die – nachdem nach 24 h die Bakterienanzahl bestimmt worden ist (gezählt wird dabei in CFU, engl. *Colony Forming Unit*) – erneut verdünnt wurde, so dass eine DMEM-Lösung<sup>5</sup> mit einer definierten Bakterienanzahl von ca. 10<sup>5</sup> CFU hergestellt werden konnte. Anschließend wurden auf die Proben jeweils 1 ml dieser Lösung gegeben und die Proben für 24 h in den Brutschrank bei einer konstanten Temperatur von 37 °C gegeben. Nach dieser Inkubationszeit wurden je 700 µl der Lösung entnommen, wiederum verdünnt, auf Agar-Platten gegeben und nach einem weiteren Bebrüten die Bakterienkulturen gezählt. Dieser Test (*Supernatant*) soll zeigen, inwiefern in der Lösung freigesetzte Silberionen einen antimikrobiellen Effekt zeigen. Für die Untersuchung der antimikrobiellen Wirksamkeit bei direktem Kontakt mit dem Bakterium, wurden die Proben zunächst mit einer PBS-Lösung<sup>6</sup> gespült und anschließend in ein Ultraschallbad gegeben, um die Bakterien abzulösen. Die gelösten Bakterien wurden ebenfalls auf Agar-Platten gegeben und nach 24 h Inkubationszeit gezählt.

<sup>3</sup>Einbringung von Erreger- oder Zellmaterial in einen Organismus oder Nährboden.

<sup>4</sup>Engl. *Tryptic Soy Broth*.

<sup>5</sup>Standardisiertes Nährmedium, engl. *Dulbecco's Modified Eagle Medium*.

<sup>6</sup>Phosphatgepufferte Salzlösung, engl. *Phosphate Buffered Saline*.

## Kapitel 6

# Probenherstellung

Der Herstellungsprozess der Proben, der in Abschnitt 3.3 bereits grundlegend dargestellt wurde, soll in diesem Kapitel näher beschrieben werden. Dabei werden zum einen die für die Implantation gewählten Prozessparameter aufgeführt sowie die dafür zugrundeliegenden Intentionen in Hinblick auf nachfolgendes Kapitel vorweggegriffen, zum anderen wird auf die durch das Ausgangsmaterial bedingte Oberflächenrauheit der Proben und auf die damit einhergehenden Probleme bei späteren Analyseverfahren eingegangen.

Als UHMWPE-Ausgangsmaterial wurde der von der Firma MEDITECH bezogene sintergepresste Implantatwerkstoff CHIRULEN in Form von 2 mm dicken, runden Scheiben mit einem Durchmesser von ca. 10 mm verwendet. Ein Auszug aus dem Datenblatt zu diesem Werkstoff findet sich in Tab. 6.1. Vor der Implantation wurden die Plättchen auf der zu implantierenden Seite mit Isopropanol gereinigt.

Eigenschaften		Einheit	Norm
Dichte	0,927-0,944	g/cm <sup>3</sup>	ISO 1183
Molekulargewicht	$5 \cdot 10^6$	g/mol	-
Zug E-Modul	ca. 720	MPa	ISO 527
Shore-Härte D, 15-s-Wert	60-65	-	ISO 868
Wasseraufnahme bei 23 °C bis zur Sättigung	< 0,01	%	ISO 62
Schmelztemperatur DSC	130-135	°C	ISO 3146
Vicat-Erweichungstemperatur	80	°C	ISO 306

**Tab. 6.1:** Auszug aus dem Datenblatt zu CHIRULEN [39].

## 6.1 Prozessparameter

Implantiert wurde – wie bereits erwähnt – zum einen mit Silber, um die Möglichkeit zu untersuchen, antimikrobiell wirksamen DLC auf direktem Wege, das heißt mittels eines Implantationsschrittes herzustellen, zum anderen mit Stickstoff, da dabei im Hinblick auf verschiedene Veröffentlichungen [15, 40–42] eine Verbesserung der Materialeigenschaften des UHMWPE nachgewiesen werden konnte<sup>7</sup>. Ferner wurden kombinierte Proben hergestellt, bei denen in einem ersten Implantationsschritt mit Stickstoffionen und in einem zweiten mit Silberionen implantiert wurde. Die Motivation dafür war durch vorangegangene Tests der antimikrobiellen Wirksamkeit an rein mit Silber implantierten Proben gegeben, bei denen deutlich wurde, dass das Silber oberflächennäher implantiert werden sollte, um die antimikrobielle Wirksamkeit zu steigern (vgl. 7.2.3). Diese oberflächennahe Implantation konnte durch eine geringe Implantationsenergie (10 keV) realisiert werden. Da eine Umwandlung zu DLC bei dieser Energie jedoch nicht zu erwarten war, wurde in einem vorherigen Implantationsschritt mit Stickstoff implantiert (60 keV,  $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ), um dennoch eine Umwandlung des Polymers zu erreichen, da diese Parameter bei damaligem Erkenntnisstand dafür geeignet schienen.

Die Implantationen wurden an einem Mittelstrom-Implanter Typ NV-3204 der Firma EATON durchgeführt. Bei der Silberimplantation wurde das Isotop  $^{107}\text{Ag}^+$  mit Chlorwasserstoff als Trägergas thermisch aus einem Sterling-Silberdraht extrahiert. Die Extraktion des Isotops  $^{14}\text{N}^+$  erfolgte über Ionisation von  $\text{N}_2$ -Gas.

Tab. 6.2 zeigt die für die Herstellung der Proben verwendeten Prozessparameter. Eine vollständige Übersicht der hergestellten Proben findet sich im Anhang.

Ion	Energie [keV]	Fluenz [ $\text{cm}^{-2}$ ]	Strahlstrom [ $\mu\text{A}$ ]
$^{14}\text{N}^+$	40-100	$1 \cdot 10^{15} - 5 \cdot 10^{16}$	50-120
$^{107}\text{Ag}^+$	40-180	$1 \cdot 10^{15} - 1,3 \cdot 10^{17}$	60-135
$^{107}\text{Ag}^+ (^{14}\text{N}^+)$	10 (60)	$1 \cdot 10^{16} - 1 \cdot 10^{17} (1 \cdot 10^{16})$	10

**Tab. 6.2:** Bei der Implantation verwendete Prozessparameter.

Im Gegensatz zu den rein mit Silber bzw. Stickstoff implantierten Proben wurde bei den kombinierten Proben mit sehr geringem Strahlstrom implantiert, da für diese Proben aufgrund der niedrigen Implantationsenergie ein für die Fokussierung des Strahls geeigneterer Probenhalter verwendet wurde, der jedoch den Nachteil hatte, dass er nicht gekühlt werden konnte. Um dennoch keinen zu hohen Temperaturanstieg zu bewirken,

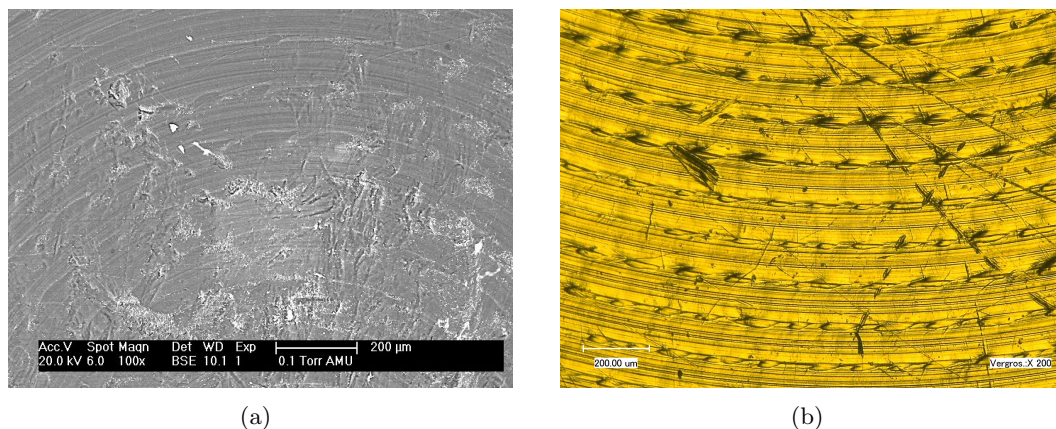
<sup>7</sup>Nur in manchen Veröffentlichungen wird eine Umwandlung des Polymers zu DLC als Grund für die verbesserten Materialeigenschaften vermutet.

wurde der Strahlstrom gedrosselt.

## 6.2 Oberflächenrauheit

Die Oberflächenrauheit des CHIRULEN ( $R_a = \text{ca. } 1 \mu\text{m}$ , mittels Profilometrie bestimmt), die gemäß ISO 7206-2 zwar noch unterhalb der für einen Implantatwerkstoff zulässigen Rauheit von  $2 \mu\text{m}$  liegt, bereitete bei der Analyse große Probleme. So war es zum einen nicht möglich, mittels ERDA ein Tiefenprofil des Wasserstoffgehalts zu bestimmen, zum anderen konnte keine Nanohärtemessung durchgeführt werden. Nach [41, 43] ist eine Nanohärtemessung bei modifizierten UHMWPE erst ab einer mittleren Rauheit von  $R_a = \text{ca. } 0,02 \mu\text{m}$  möglich, ein Wert, der selbst nach mehrmaligem Polieren mit verschiedenen Suspensionen nicht erreicht werden konnte.

Mikroskopische Aufnahmen der Probenoberfläche sind in Abb. 6.1 zu sehen. Deutlich erkennbar sind zum einen durch die Herstellung des CHIRULEN bedingte Rillen, die den hohen  $R_a$ -Wert verursachen, zum anderen Oberflächenschäden, die auf die geringe Härte des Polyethylens zurückzuführen sind.



**Abb. 6.1:** Oberfläche einer mit  $\text{Ag}^+$  80 keV und  $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  implantierten Probe (a) SEM, (b) Digitalmikroskop.



## Kapitel 7

# Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die innerhalb dieser Arbeit erzielten Ergebnisse vorgestellt und diskutiert. Dabei wird die Untersuchung der zum einen aus der Implantation von Stickstoff, zum anderen aus der von Silber resultierenden Umwandlung des UHMWPE zu DLC getrennt dargestellt. Die bereits erwähnten kombinierten Proben werden im Abschnitt der Silberimplantation, vor allem bei der Untersuchung zur antimikrobiellen Wirksamkeit, aufgeführt und diskutiert.

Um den Umwandlungsprozess quantitativ zu analysieren, ist es nötig, die beiden Kenngrößen des DLC, nämlich den  $sp^3$ -Anteil und den Wasserstoffgehalt in Abhängigkeit der Prozessparameter zu bestimmen. Wie in vorangegangenem Kapitel bereits erwähnt, war es aufgrund der Oberflächenrauheit nicht möglich, den Wasserstoffgehalt in den einzelnen Proben zu quantifizieren, somit konnte im Rahmen der Arbeit nur die eine der beiden Kenngrößen bestimmt werden. Für eine qualitative Analyse des Umwandlungsprozesses wurde die strukturelle Veränderung der Proben im Vergleich zu unbehandeltem UHMWPE mittels Raman-Spektroskopie und RBS untersucht. Da, ebenfalls aufgrund der Oberflächenrauheit, weder die Härte noch die Reibfestigkeit der Proben bestimmt werden konnte, wurde der Reibungskoeffizient der einzelnen Proben gemessen, um das Material auf veränderte mechanische Eigenschaften hin zu untersuchen. Ferner wurde im Falle der Silberimplantation die antimikrobielle Wirksamkeit mittels bereits genanntem Testverfahren überprüft, sowie die Einbindung der Silberatome in das Polyethylen durch TEM-Aufnahmen analysiert.

## 7.1 Stickstoff ( $^{14}\text{N}^+$ )

### 7.1.1 Untersuchung der Umwandlung zu DLC

Eine Verfärbung der Probenoberfläche, wie sie in Abb. 7.1 für mit unterschiedlicher Energie und einer Fluenz von  $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  implantierten Proben zu sehen ist, deutet bereits auf eine durch die Implantation bedingte strukturelle Veränderung des Polyethylens hin. Der Farbverlauf erstreckt sich dabei von einem bronzenen Schimmer bei niedrigen Implantationsenergien über einen silbern glänzenden bei mittleren bis zu einem matten silbernen bei hohen Implantationsenergien. Ebenso ist bei der niedrigst implantierten Fluenz von  $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  bei allen Implantationsenergien eine gelbliche Verfärbung beobachtbar.



**Abb. 7.1:** Mit einer Fluenz von  $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  implantierte Proben. Von links: UHMWPE, 40 keV, 60 keV, 80 keV und 100 keV.

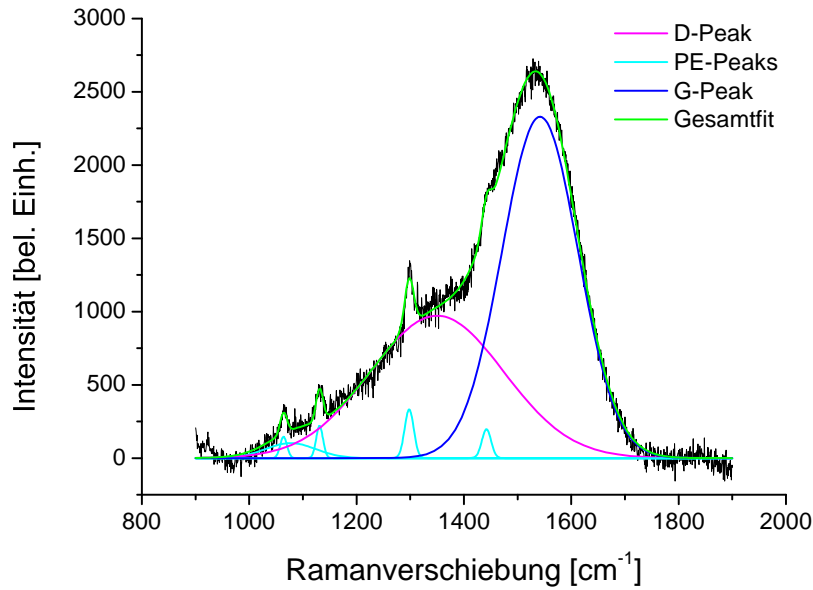
## Raman-Spektroskopie

Für die Ramanspektroskopie wurde die grüne 514,53 nm-Linie eines Argon-Lasers verwendet, da damit im Vergleich zur blauen 488 nm-Linie bzgl. der auftretenden Fluoreszenz bessere Ergebnisse erzielt wurden, d.h. bei der Verwendung von grünem Licht war diese deutlich geringer. Der Laserstrahl wurde mit einer Leistung von ca. 0,8 mW durch ein 100-fach vergrößerndes Objektiv leicht defokussiert auf die Probe gerichtet und das zurückgestrahlte Licht im Bereich von  $900\text{-}1900 \text{ cm}^{-1}$  zweimal bei einer jeweiligen Messzeit von 200 s und einer Integrationszeit von 20 s aufgenommen.

Für die Auswertung der Spektren musste aufgrund der Fluoreszenz zunächst ein linearer Fit des Hintergrunds durchgeführt und von den Messwerten abgezogen werden, um das Spektrum zu begradigen. Anschließend wurde der D- und der G-Peak sowie sämtliche vorhandene Polyethylen-Peaks mittels Gaußfunktionen derart approximiert, dass die Summe aller Funktionen den Gesamtfit der Messkurve ergab. In Abb. 7.2 sind die einzelnen Gaußfunktionen sowie der Gesamtfit einer bereits begradigten Messkurve gezeigt.

Die strukturelle Veränderung des UHMWPE durch die Ionenimplantation wird durch



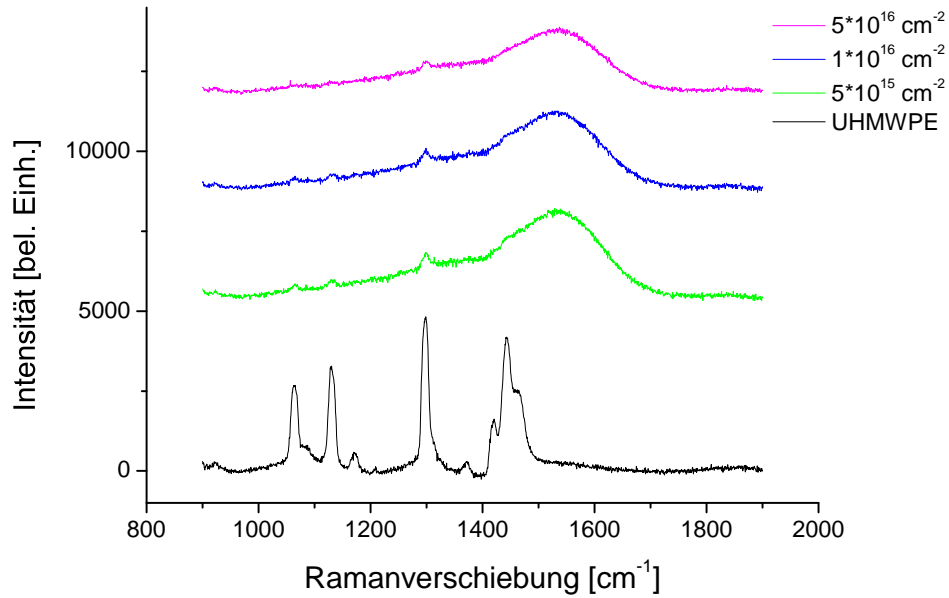


**Abb. 7.2:** Auswertung eines Ramanspektrums einer mit 40 keV und  $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$   $\text{N}^+$  implantierten Probe.

den Vergleich der Ramanspektren Stickstoff-implantierter und unbehandelter Proben, wie sie in Abb. 7.3 und Abb. 7.4 zu sehen sind, erkennbar. Während das reine UHMWPE-Spektrum charakteristische Peaks bei  $1066 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1130 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1298 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1420 \text{ cm}^{-1}$  und  $1444 \text{ cm}^{-1}$  aufweist (von denen vor allem dem Peak bei  $1298 \text{ cm}^{-1}$  für nachfolgende Betrachtungen große Bedeutung zukommt, da er nach [15] auf die Kettenlänge von  $\text{CH}_2$ -Ketten hinweist), bildet sich bei den Spektren der implantierten Proben die beiden für amorphen Kohlenstoff typischen Peaks, der D- und der G-Peak aus.

Mit einer im Vergleich zum fest bei  $1350 \text{ cm}^{-1}$  liegenden D-Peak generell höheren Intensität des G-Peaks und dessen Lage in einem Wellenzahlbereich von  $1539\text{-}1545 \text{ cm}^{-1}$  bei allen mit Stickstoff implantierten Proben (lediglich die mit einer Fluenz von  $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  implantierten Proben konnten aufgrund der zu hohen Fluoreszenz nicht ausgewertet werden), zeigen die Spektren das gleiche Bild, wie es nach Robertson [7] für a-C:H typisch ist. Gerade bei der Lage des G-Peaks, die nach Robertson mit den in Abschnitt 5.1 erwähnten  $\text{sp}^2$ -Clustern und somit dem  $\text{sp}^3$ -Anteil innerhalb des amorphen Kohlenstoffs zusammenhängt, konnte beobachtet werden, dass sich diese, sobald aufgrund einer zu hohen Laser-Leistung ein – wenn auch noch so kleines – Loch in die Probenoberfläche gebrannt wurde, zu höheren Wellenzahlen hin (bis zu  $1600 \text{ cm}^{-1}$ )

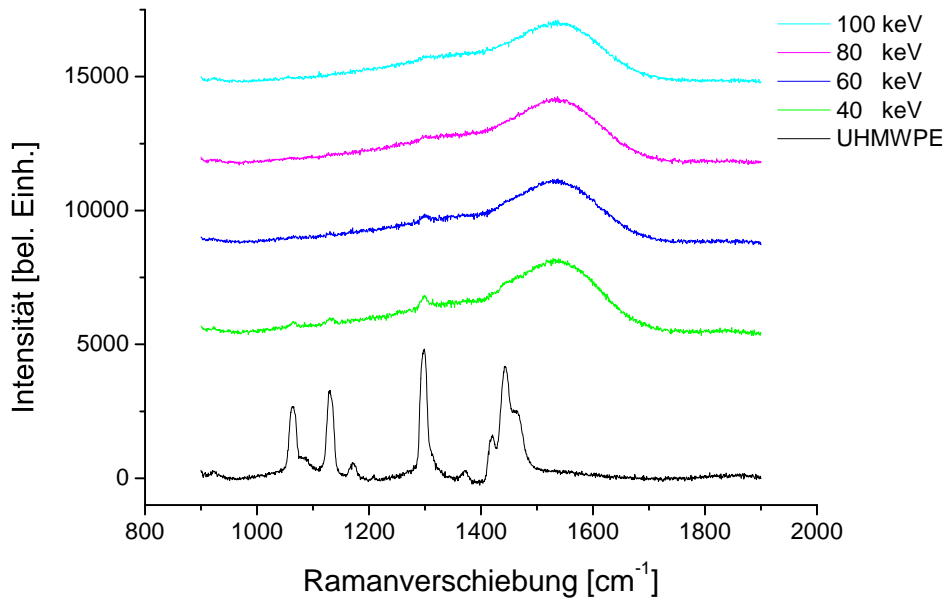
verschiebt. Es ist anzunehmen, dass durch die eingekoppelte Leistung der  $sp^3$ -Anteil in der Probe drastisch abgenommen, die  $sp^2$ -Clustergröße also zugenommen hat, wodurch deutlich wird, dass die Lage des G-Peaks ebenso wie der spätere Vergleich der D- und G-Peak Intensitäten für die Bestimmung des  $sp^3$ -Anteils entscheidend ist.



**Abb. 7.3:** Ramanspektren von 40 keV  $N^+$  implantierten Proben unterschiedlicher Fluenz.

In Abb. 7.3 und Abb. 7.4 ist ebenfalls zu sehen, dass die Spektren der behandelten Proben teilweise charakteristische UHMWPE-Peaks enthalten. Diese nehmen mit zunehmender Fluenz, mehr jedoch mit zunehmender Implantationsenergie ab, was nicht zwangsläufig als eine stärkere Umwandlung zu DLC interpretiert werden kann, auf jeden Fall aber als eine Erhöhung der Amorphisierung. Dies wird vor allem im Hinblick auf die zunehmende mittlere Reichweite der Ionen bei höheren Energien deutlich, wodurch sich der Bereich, innerhalb dessen sich eine strukturelle Umwandlung vollzieht, ausweitet und somit weniger des Trägermaterials (eben UHMWPE) vermessen wird. Vor allem die Abnahme des Peaks bei  $1298\text{ cm}^{-1}$ , der ja wie oben erwähnt repräsentativ für die  $\text{CH}_2$ -Kettenlänge des Polymers ist, deutet auf eine Verringerung des Polymerisationsgrades hin, eine Tatsache, die mit der zunehmenden Amorphisierung korrespondiert.

Die Bestimmung des  $sp^3$ -Anteils gelingt, wie in Abschnitt 5.1 erläutert, indirekt über den Vergleich der Intensitäten der D- und der G-Mode. Nach kritischer Auseinandersetzung mit unterschiedlichen Veröffentlichungen wurde mit Bezugnahme auf [8] deutlich,



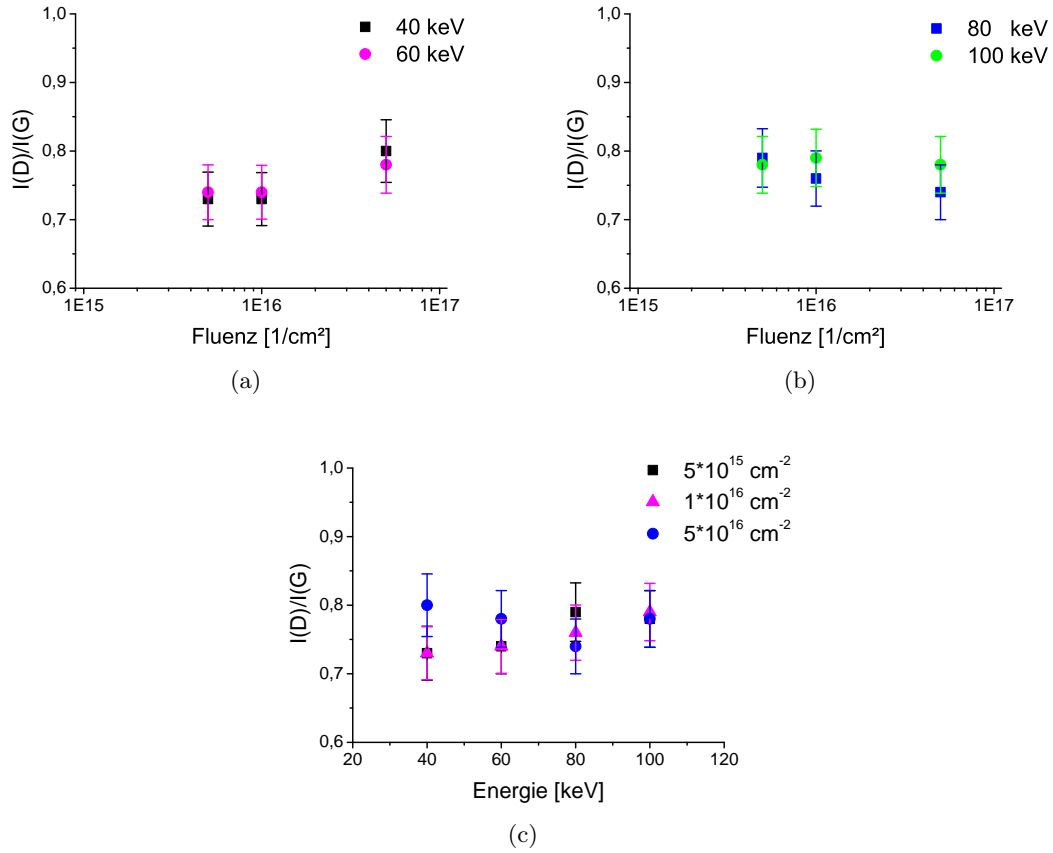
**Abb. 7.4:** Ramanspektren von  $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ N}^+$  implantierten Proben unterschiedlicher Energie.

dass mit „Intensität“ die Fläche der Gaußkurven, nicht die Peak-Höhe gemeint ist. Wie bereits in Abschnitt 5.1 erwähnt, ist in der Arbeit von Robertson ein experimenteller Zusammenhang zwischen dem  $I(\text{D})/I(\text{G})$ -Verhältnis und dem  $\text{sp}^3$ -Anteil gegeben, der eine Antiproportionalität vermuten lässt. Der  $\text{sp}^3$ -Anteil in der Probe ist also umso höher, je niedriger das  $I(\text{D})/I(\text{G})$ -Verhältnis ausfällt.

Abb. 7.5 (a), (b) zeigt das  $I(\text{D})/I(\text{G})$ -Verhältnis in Abhängigkeit der Fluenz bei verschiedenen Implantationsenergien. Im Rahmen des Fehlers, bedingt durch den mathematischen Fit, ist kein Trend und somit keine Abhängigkeit von der Fluenz zu erkennen, vielmehr beträgt das  $I(\text{D})/I(\text{G})$ -Verhältnis bei allen Proben ca. 0,75. Dieser Wert lässt nach Robertson auf einen  $\text{sp}^3$ -Anteil von ca. 45% schließen. Die oben erwähnte G-Peak Lage bei  $1539\text{-}1545 \text{ cm}^{-1}$  deutet ebenfalls auf einen  $\text{sp}^3$ -Anteil von ca. 45% hin.

Eine klare Abhängigkeit des  $I(\text{D})/I(\text{G})$ -Verhältnisses von der Implantationsenergie (Abb. 7.5 (c)) ist ebenfalls nicht ersichtlich.

Alle mit Stickstoff implantierten Proben sind also hinsichtlich des  $I(\text{D})/I(\text{G})$ -Verhältnisses und der G-Peak Lage bis auf kleine Variationen gleich und weisen einen  $\text{sp}^3$ -Anteil von 45% auf, was durchaus reicht, um von a-C:H sprechen zu können (vgl. Tab. 2.2).



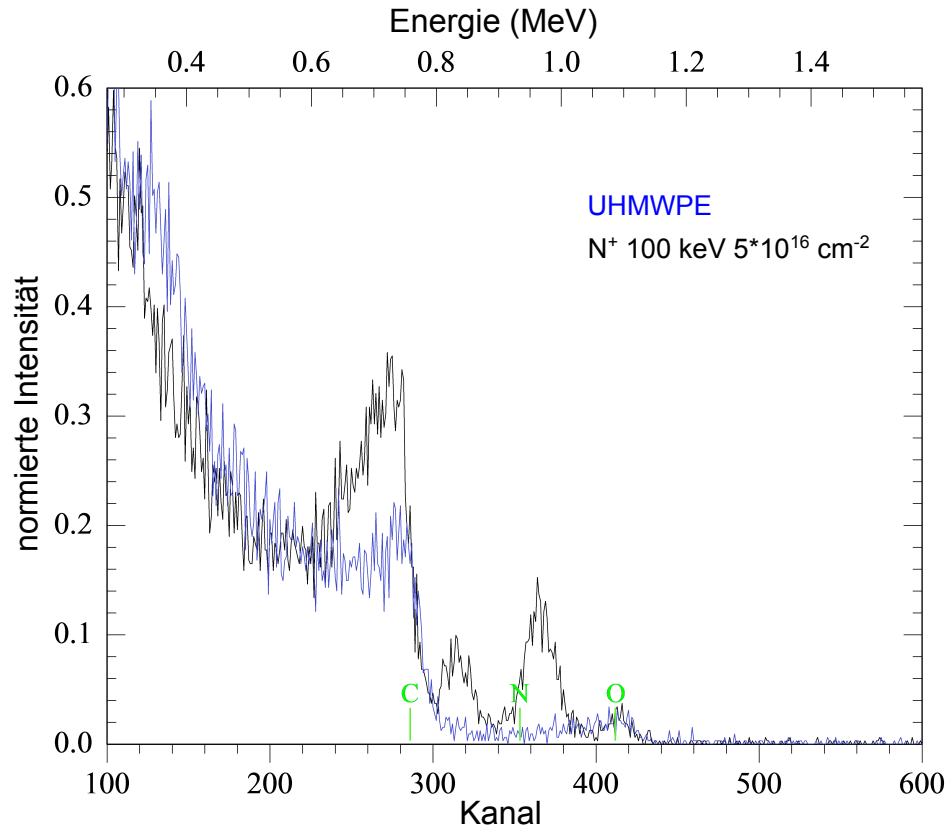
**Abb. 7.5:** Abhängigkeit des  $I(D)/I(G)$ -Verhältnisses von der Fluenz (a), (b) und der Implantationsenergie (c).

## RBS und ERDA

Für die RBS-Messungen an den mit Stickstoff implantierten Proben wurden  $\alpha$ -Teilchen mit einer Energie von 3 MeV verwendet. Im Gegensatz zu den Messungen an den mit Silber implantierten Proben, die mit einer Energie von 1,8 MeV durchgeführt wurden, musste die Energie erhöht werden, um die benachbarten Elemente C, N, O besser auflösen und somit im Spektrum deutlicher unterscheiden zu können.

Diese Erhöhung der Energie hatte jedoch auch eine gesteigerte Auswirkung der durch die Messung verursachten Strahlschäden auf das Material zur Folge. So konnte bereits beim reinen UHMWPE ein erhöhter Kohlenstoffanteil an der Oberfläche beobachtet werden (eine Verdichtung, die als Folge der Umwandlung zu DLC zu erwarten ist). Im Vergleich dazu ist bei den behandelten Proben (Abb. 7.6) diese oberflächennahe

Erhöhung des Kohlenstoffsignals jedoch sehr viel stärker ausgeprägt, so dass dennoch ein klarer Unterschied zu der UHMWPE-Referenz ersichtlich ist.



**Abb. 7.6:** RBS-Spektren von UHMWPE und einer mit 100 keV und  $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$   $\text{N}^+$  implantierten Probe.

Hinsichtlich der Implantationsparameter lässt sich zwischen den verschiedenen Proben kein signifikanter Unterschied in Bezug auf diese oberflächennahe Kohlenstoffverdichtung feststellen, denn bei allen Proben ist der Peak an der Kohlenstoffkante relativ zum restlichen Spektrum in etwa gleich hoch. Jedoch unterscheiden sich die mit einer Fluenz von  $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  implantierten Proben von den mit anderen Fluenzen implantierten insofern, als dass bei ihnen im Material eingebetteter Sauerstoff, der zwar bei allen Proben beobachtbar ist, in bedeutend höherer Konzentration vorhanden ist (Abb. 7.7).

Dass Sauerstoff anteilhaft in den Proben vorhanden ist, hat zwei Gründe. Zum einen ist anzunehmen, dass während der im Hochvakuum durchgeführten Implantation neben den Stickstoffionen auch auf der Probenoberfläche kondensiertes atmosphärisches Wasser in

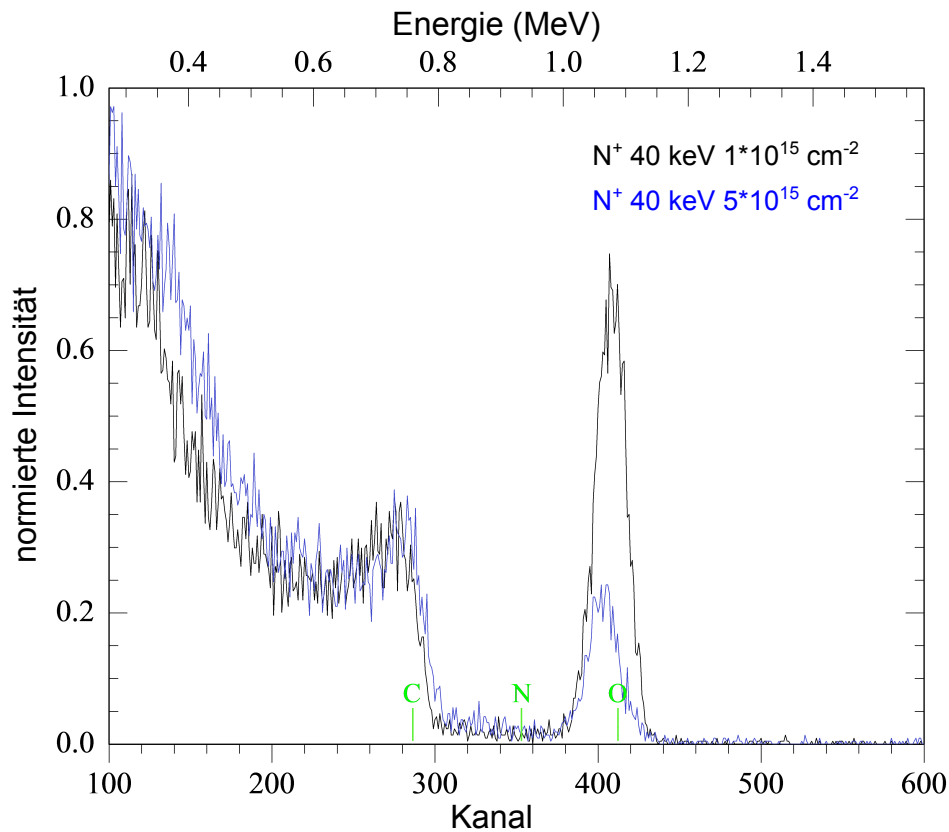


Abb. 7.7: RBS-Spektren zweier 40 keV  $N^+$  implantierten Proben.

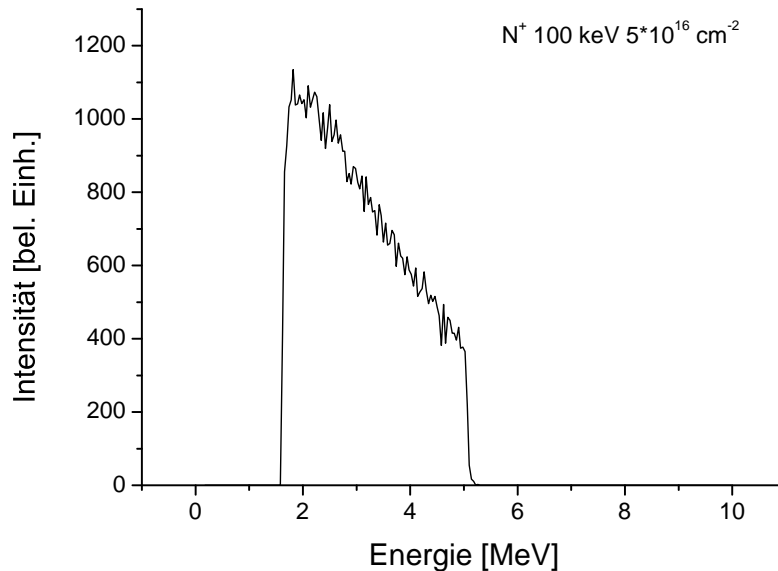
das Polymer implantiert wurde, zum anderen kann davon ausgegangen werden, dass aufgrund der Probenaufbewahrung, Ein- und Ausbau bei Analyseverfahren und des damit einhergehenden ständigen Kontakts mit der Atmosphäre, Wasserablagerungen auf der Probenoberfläche vorhanden sind, die ebenfalls bei der Analyse zur Geltung kommen. So kann auch bei einer unbehandelten UHMWPE-Probe eine oberflächennahe Ansammlung an Sauerstoff festgestellt werden (Abb. 7.6).

Der Grund, warum bei den mit einer Fluenz von  $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  implantierten Proben der Sauerstoffanteil um so viel größer ist als bei den anderen Fluenzen, ist jedoch nicht ersichtlich.

Anhand der ERDA-Messungen<sup>8</sup>, die mit 40 MeV Au-Ionen durchgeführt wurden, konnte bei keiner der Proben eine oberflächennahe Kohlenstoffverdichtung nachgewiesen werden (vgl. Abb. 7.8). Da auch bei dieser Messmethode eine strukturelle Veränderung der Probe durch die Messung nicht ausgeschlossen werden kann, ist nicht zu entscheiden,

<sup>8</sup>Die Messungen wurden am Maier-Leibnitz-Laboratorium in Garching durchgeführt.

welcher der beiden Methoden, RBS oder ERDA, eine höhere Aussagekraft in Bezug auf die nicht miteinander in Einklang stehenden Ergebnisse hinsichtlich der Kohlenstoffverdichtung zugesprochen werden kann.



**Abb. 7.8:** ERDA-Kohlenstoffspektrum einer mit 100 keV und  $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$   $\text{N}^+$  implantierten Probe.

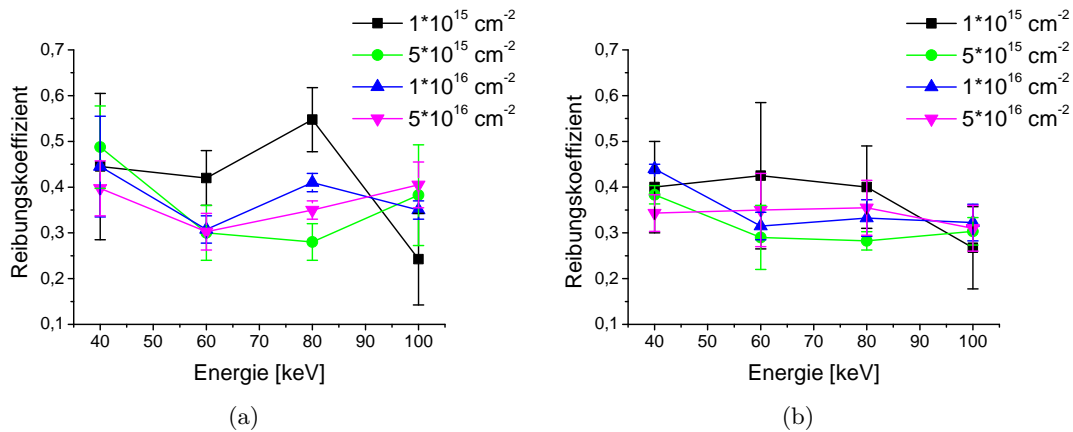
### 7.1.2 Mechanische Eigenschaften

Da die Bestimmung des Reibungskoeffizienten, wie in Abschnitt 5.5 erläutert, über das Verhältnis aus Lateralkraft und Normalkraft erfolgt, wird im Folgenden ein im Gegensatz zum unbehandelten UHMWPE höherer Reibungskoeffizient als Indiz für eine strukturelle Veränderung des Polyethylens im Sinne einer Verhärtung angesehen. Denn dieser erhöhte Wert des Reibungskoeffizienten resultiert aus einer gesteigerten, für einen definierten lateralen Versatz benötigten Lateralkraft, was wiederum bedeutet, dass der Widerstand, den das Material der Lateralbewegung entgegenbringt, zugenommen haben muss.

Die Messungen wurden mit zwei verschiedenen Normalkräften, 5 mN und 10 mN durchgeführt. Dabei wurde bei jeder Probe an jeweils acht unterschiedlichen Stellen (vier pro angelegter Normalkraft) der Reibungskoeffizient gemessen und der Mittelwert bestimmt.

In Abb. 7.9 ist der Mittelwert des Reibungskoeffizienten mit dazugehöriger Standard-

abweichung für verschiedene Fluenzen in Abhängigkeit von der Implantationsenergie gezeigt. Im Rahmen des Fehlers lässt sich weder bei 5 mN noch bei 10 mN eine klare Abhängigkeit des Reibungskoeffizienten von der Implantationsenergie feststellen. Auch bezüglich der Fluenz ist kein Trend beobachtbar. Dennoch gibt es einige Werte, die oberhalb des für UHMWPE gemessenen Reibungskoeffizienten von  $0,36 \pm 0,02$  liegen. Dies trifft vor allem auf die Proben zu, bei denen die Stickstoffionen mit einer Energie von 40 keV implantiert wurden, sowie auf die, bei denen mit einer Fluenz von  $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  und Energien von 60 keV bzw. 80 keV implantiert wurde.



**Abb. 7.9:** Reibungskoeffizient in Abhängigkeit von der Implantationsenergie: (a) bei einer Normalkraft von 5 mN, (b) bei einer Normalkraft von 10 mN.

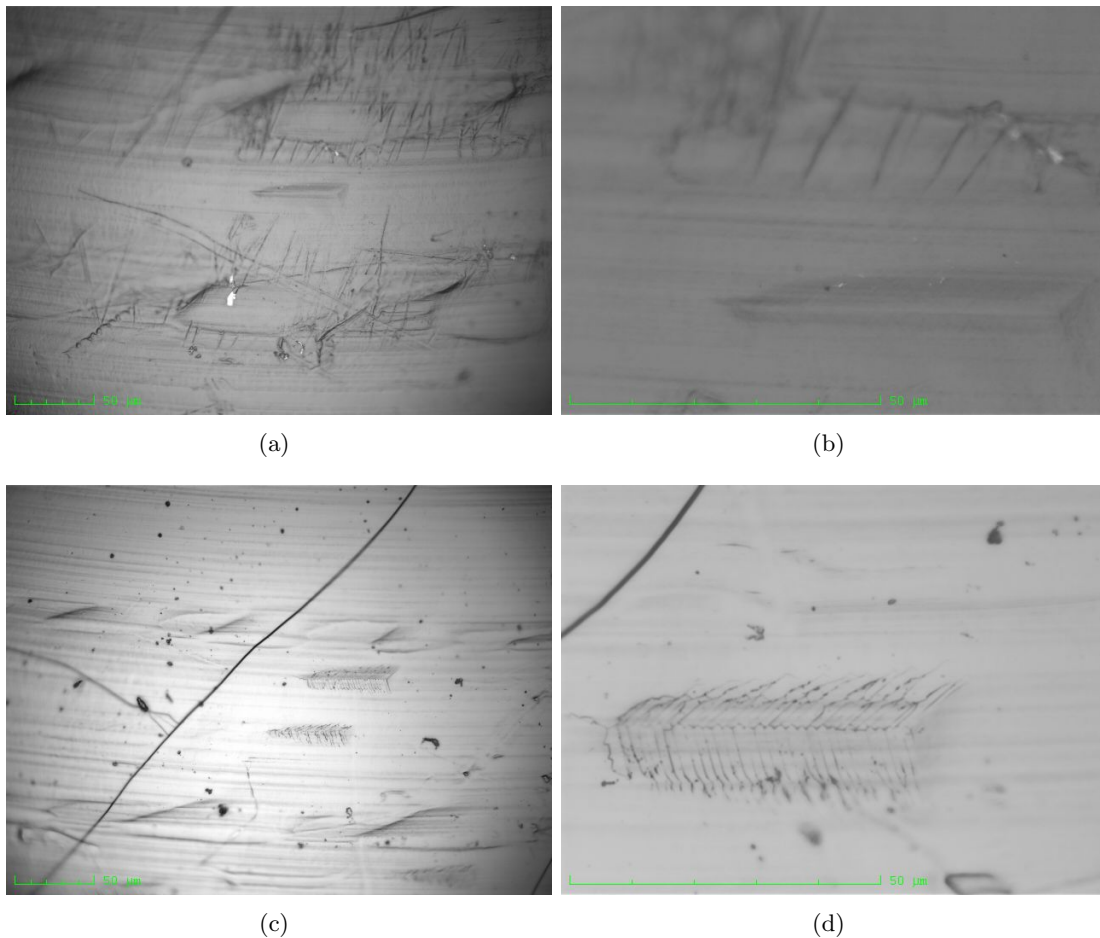
Dass der Reibungskoeffizient aller Proben bei den Messungen mit 10 mN etwas kleiner ist als bei denen mit 5 mN (bei den mit Silber implantierten Proben ist dieser Effekt deutlicher zu sehen), ist verständlich, wenn man bedenkt, dass der Indenter bei einer größeren Normalkraft mehr in das Material eindringt. Da die Eindringtiefe bei 5 mN ca.  $1,3 \mu\text{m}$  und bei 10 mN ca.  $2,0 \mu\text{m}$  beträgt, eine Schichtdicke jedoch von maximal  $0,4 \mu\text{m}$  anzunehmen ist (resultierend aus der mittleren Reichweite bei 100 keV), kann davon ausgegangen werden, dass dieser Unterschied von  $0,7 \mu\text{m}$  eine Auswirkung auf den Reibungskoeffizienten zeigt. Und zwar insofern, dass relativ zur Schichtdicke anteilhaft mehr UHMWPE mitgemessen wird, wodurch der Reibungskoeffizient niedriger, also näher bei  $0,36$  liegen wird als bei den Messungen mit 5 mN.

Um also den sich im Reibungskoeffizienten äußernden Unterschied zwischen einer implantierten Probe und einer unbehandelten Referenz am deutlichsten aufzuzeigen, sollte so wenig UHMWPE wie möglich mitgemessen werden, die Eindringtiefe des Indenters – bestimmt durch die angelegte Normalkraft – also möglichst gering eingestellt wer-



den. Optimal wäre es sicherlich, wenn die Eindringtiefe dabei die Schichtdicke nicht übersteigen oder sogar nur einen Bruchteil davon betragen würde, so dass der Indenter tatsächlich nur Kontakt mit der zu vermessenden Schicht hätte.

Für die Analyse der in dieser Arbeit hergestellten Proben konnte wegen der Oberflächenrauheit jedoch keine Normalkraft unter 5 mN eingestellt werden, ohne dass dadurch die Messungen für die Bestimmung des Reibungskoeffizienten unbrauchbar geworden wären.



**Abb. 7.10:** 10 mN Kratz-Spuren auf: UHMWPE (a, b) und  $\text{N}^+$  100 keV  $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  (c, d).

Die Kratz-Spuren, die die Berkovich-Spitze als Folge der durchgeführten Tests zur Bestimmung des Reibungskoeffizienten auf der Oberfläche der Proben hinterlässt, unterscheiden sich bei allen mit Stickstoff implantierten Proben von denen des Polyethylens, indem sie deutliche Abstufungen entlang der Indenter-Spur erkennen lassen (Abb. 7.10).

Haarrisse, die generell auf der Oberfläche aller behandelten Proben, nicht jedoch auf dem Polyethylen zu finden sind, deuten auf eine oberflächennahe, durch die Implantation bedingte, strukturelle Veränderung des Polyethylens hin. Das Zustandekommen der Haarrisse lässt sich insofern erklären, dass aufgrund zweier unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten (Schicht und Substrat) die Schicht bei Zufuhr von Wärme, die das heiße Wachs liefert, mit dem die Proben auf den Probenhalter des Indenters fixiert worden sind, reißen kann.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass eine Oberflächenmodifikation zwar bei allen mit Stickstoff implantierten Proben zu beobachten ist, eine Verhärtung jedoch am meisten bei den mit einer Energie von 40 keV implantierten Proben vermutet werden kann.

## 7.2 Silber ( $^{107}\text{Ag}^+$ )

### 7.2.1 Untersuchung der Umwandlung zu DLC

Wie bei den mit Stickstoff implantierten Proben lässt sich auch bei den mit Silber implantierten eine Verfärbung der Probenoberfläche beobachten. Bis auf einen etwas intensiveren silbernen Glanz und dem Ausbleiben des gelblichen Farbstichs bei Implantationen im niederen Fluenzbereich besteht kaum ein merklicher Unterschied zu den mit Stickstoff implantierten Proben. Die Verfärbung beginnt mit einem leichten silbernen Schimmer bei niedrigen Energien, der mit zunehmender Implantationsenergie ausgeprägter zum Vorschein kommt, und erstreckt sich über einen bronzenen Glanz bei mittleren Energien bis zu einem sehr intensiven silbernen, manchmal leicht goldenen Schimmer bei hohen Energien.

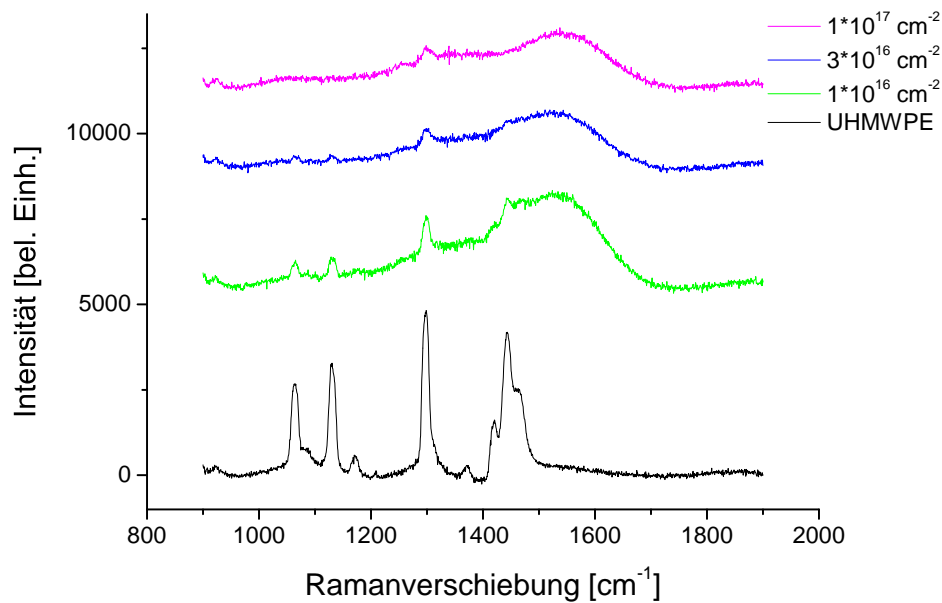


**Abb. 7.11:** Mit einer Fluenz von  $3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  implantierte Proben. Von links: UHMWPE, 40 keV, 60 keV, 80 keV und 100 keV.

## Raman-Spektroskopie

Im Vergleich zu dem Spektrum einer unbehandelten UHMWPE-Probe deuten auch die Ramanspektren der mit Silber implantierten Proben auf eine durch die Implantation bedingte oberflächennahe strukturelle Umwandlung des Polyethylens hin, die entsprechend der Gestalt der Spektren eine Umwandlung des Polymers zu a-C:H vermuten lässt.

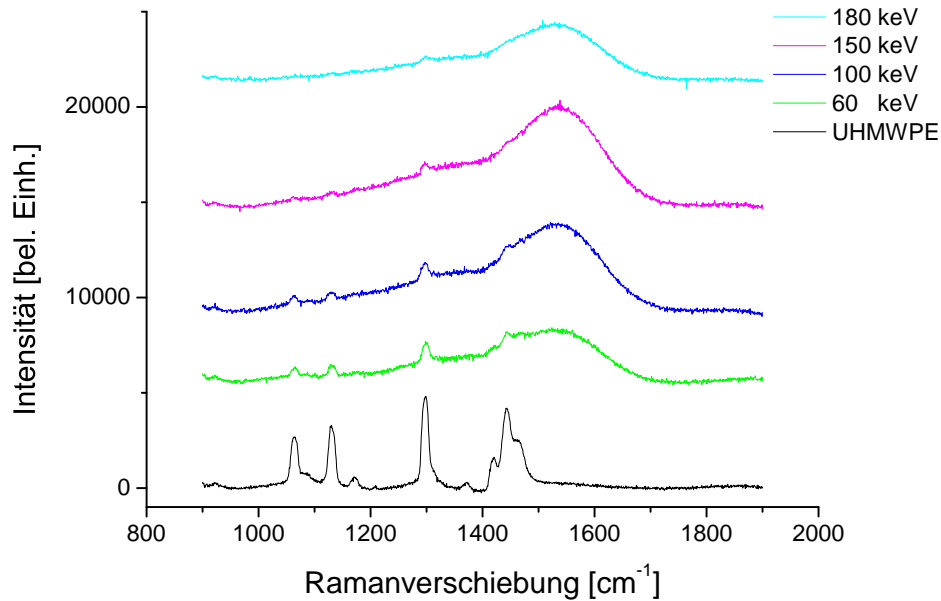
Eine Zunahme der Amorphisierung, die durch die Abnahme charakteristischer Polyethylen Peaks deutlich wird, ist sowohl für steigende Fluenzen (Abb. 7.12) als auch für steigende Implantationsenergien (Abb. 7.13) zu beobachten.



**Abb. 7.12:** Ramanspektren von 60 keV  $\text{Ag}^+$  implantierten Proben unterschiedlicher Fluenz.

Im Gegensatz zu den mit Stickstoff implantierten Proben sind nun klare Abhängigkeiten des I(D)/I(G)-Verhältnisses sowohl von der Fluenz als auch von der Implantationsenergie, wie sie in Abb. 7.14 gezeigt sind und im Nachfolgenden erläutert werden, zu erkennen.

Zuvor soll jedoch darauf hingewiesen werden, dass die Lage des G-Peaks keinen Trend aufweist, der mit der Beziehung zwischen dem I(D)/I(G)-Verhältnis und den Prozessparametern korrespondieren würde. Dennoch weist sie mit einem Bereich von  $1532\text{--}1559\text{ cm}^{-1}$  auf einen  $\text{sp}^3$ -Anteil von 60-35% hin, ein Wert, den auch die verschiedenen I(D)/I(G)-Verhältnisse (0,45-1,33) widerspiegeln. Im Folgenden kann ein I(D)/I(G)-Verhältnis von 1,0 ( $\hat{=}$  ca. 40%  $\text{sp}^3$ ) als Grenze angesehen werden, oberhalb derer aufgrund



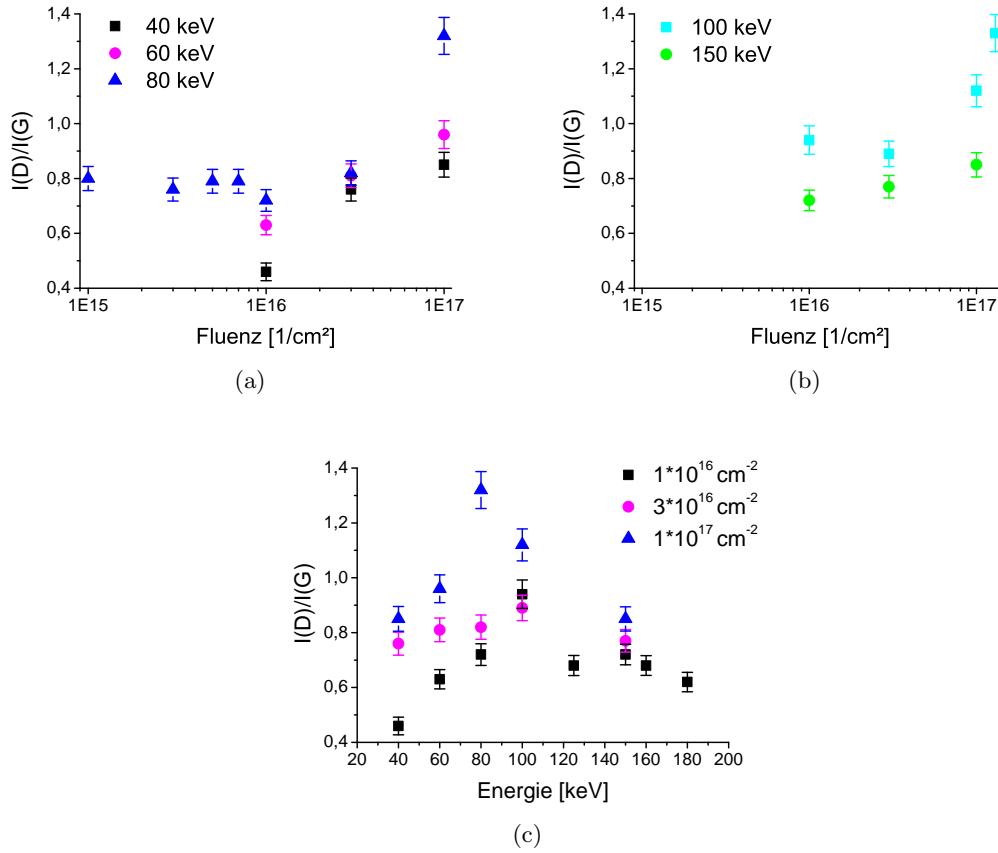
**Abb. 7.13:** Ramanspektren von  $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ Ag}^+$  implantierten Proben unterschiedlicher Energie.

des zu geringen  $\text{sp}^3$ -Anteils per definitionem nicht mehr von a-C:H gesprochen werden kann.

Die Abhängigkeit des  $\text{I(D)}/\text{I(G)}$ -Verhältnisses von der Fluenz äußert sich insofern, als dass ab Fluenzen von  $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  das Verhältnis mit zunehmender Fluenz ansteigt, der  $\text{sp}^3$ -Anteil innerhalb der Schicht also abnimmt. Obwohl eine Erhöhung der Fluenz – wie in vorausgegangenem Umwandlungsmodell (Abschnitt 3.4) gezeigt wurde – die Reduktion des Wasserstoffanteils im Material begünstigen würde, würde sie dennoch der Bildung von DLC entgegenwirken, indem sie eine Verringerung des  $\text{sp}^3$ -Anteils zur Folge hätte. Somit ist die Fluenz ein Prozessparameter, der vor allem in Hinblick auf ein optimales Verhältnis zwischen Wasserstoffgehalt und  $\text{sp}^3$ -Anteil untersucht werden muss.

Wird das  $\text{I(D)}/\text{I(G)}$ -Verhältnis gegen die Implantationsenergie aufgetragen (Abb. 7.14 (c)), so lässt sich erkennen, dass der  $\text{sp}^3$ -Anteil bis zu einer bestimmten kritischen Energie ( $E_{\text{krit}}$ ) abnimmt, nach dieser jedoch wieder zunimmt. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung liefert folgende Vorstellung:

In Anbetracht der Tatsache, dass das Material vor der Implantation nahezu 100%  $\text{sp}^3$ -hybridisiert ist, bleiben zwei Möglichkeiten, die Zunahme des  $\text{sp}^3$ -Anteils ab Energien



**Abb. 7.14:** Abhängigkeit des  $I(D)/I(G)$ -Verhältnisses von der Fluenz (a), (b) und der Implantationsenergie (c).

oberhalb von  $E_{\text{krit}}$  zu erklären.

Zum einen wäre es denkbar, dass ab  $E_{\text{krit}}$  weniger  $\text{sp}^3$ -Bindungen zerstört werden, zum anderen könnte ab Implantationsenergien oberhalb von  $E_{\text{krit}}$  die Wahrscheinlichkeit, durch die an das Material abgegebene Energie  $\text{sp}^3$ -Bindungen zu erzeugen, deutlich zunehmen.

Dass der Energieverlust pro Weglänge mit zunehmender Implantationsenergie stetig steigt, ist ein Faktum, das gegen den zuerst genannten Erklärungsansatz spricht. Denn die Vorstellung, bei einer Erhöhung des Energieübertrags an das Material weniger strukturelle Schäden zu verursachen, erscheint nicht plausibel.

Für die Erklärung des abnehmenden Verlaufs des  $I(D)/I(G)$ -Verhältnisses ab  $E_{\text{krit}}$  bleibt also nur die zweite Möglichkeit, nämlich dass wegen des gesteigerten Energieübertrags auf das Material die Wahrscheinlichkeit,  $\text{sp}^3$ -Bindungen zu bilden, zugenommen hat. Die-

ser Effekt jedoch scheint zwangsläufig geringer gewichtet zu sein, als die Zerstörung der bereits vorhandenen  $sp^3$ -Bindungen, denn ansonsten wäre eine Abnahme des  $I(D)/I(G)$ -Verhältnisses mit zunehmender Fluenz bei gleichbleibender Implantationsenergie ( $E \geq E_{\text{krit}}$ ) beobachtbar. Es wäre jedoch auch denkbar, dass ab Energien größer als 150 keV dies nicht mehr zutrifft. Um dies zu klären, müssten bedeutend mehr Messungen, vor allem im oberen Energiebereich, durchgeführt werden.

Zusammenfassend lässt sich jedoch sagen, dass für einen hohen  $sp^3$ -Anteil geringe Energien und geringe Fluenzen als Prozessparameter geeignet scheinen, bei hohen Fluenzen, die hinsichtlich des Wasserstoffgehalts von Interesse sein könnten, jedoch auch mit hohen Energien implantiert werden müsste, um den nötigen  $sp^3$ -Anteil in der Schicht zu gewährleisten.

### **Oberflächenverstärkte Ramanstreuung**

Aufgrund mehrerer Beobachtungen wird davon ausgegangen, dass der SERS-Effekt innerhalb des vermessenen Wellenzahlbereichs von  $900\text{-}1900\text{ cm}^{-1}$  entweder gar nicht auftritt, oder aber das  $I(D)/I(G)$ -Verhältnis nicht verfälscht.

- Die mit Silber implantierten Proben zeigten unter gleichbleibenden Messbedingungen (gleiche Laser-Leistung, Mess- und Integrationszeit) keine höhere Intensität als die mit Stickstoff implantierten. Es konnte sogar das Gegenteil beobachtet werden, nämlich dass die mit Stickstoff implantierten Proben teilweise eine so hohe Intensität zeigten, dass die Mess- und Integrationszeit halbiert werden konnte.
- Wurde dieselbe Probe mehrmals mit unterschiedlichen Laser-Leistungen vermessen, konnte keine Auswirkung auf das  $I(D)/I(G)$ -Verhältnis festgestellt werden. Würden die D- und die G-Bande unterschiedlich verstärkt werden, müsste dieser Unterschied abhängig von der Laser-Leistung stärker zur Geltung kommen (vgl. Gl. 5.4).
- Im Rahmen des Fehlers lässt sich bzgl. des  $I(D)/I(G)$ -Verhältnisses kein Unterschied feststellen zwischen der mit 60 keV und  $1 \cdot 10^{16}\text{ cm}^{-2}$  Stickstoff-implantierten Probe und den kombinierten Proben, die zuerst mit 60 keV und  $1 \cdot 10^{16}\text{ cm}^{-2}$  Stickstoff und anschließend mit 10 keV und  $1 \cdot 10^{16}\text{--}1 \cdot 10^{17}\text{ cm}^{-2}$  Silber implantiert wurden (Tab. 7.1).

1. Implantation	2. Implantation	I(D)/I(G)
$\text{N}^+$ 60 keV $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	-	$0,74 \pm 0,04$
$\text{N}^+$ 60 keV $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	$\text{Ag}^+$ 10 keV $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	$0,81 \pm 0,04$
$\text{N}^+$ 60 keV $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	$\text{Ag}^+$ 10 keV $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	$0,80 \pm 0,04$
$\text{N}^+$ 60 keV $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	$\text{Ag}^+$ 10 keV $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$	$0,78 \pm 0,04$

**Tab. 7.1:** I(D)/I(G)-Verhältnisse der kombinierten Proben.

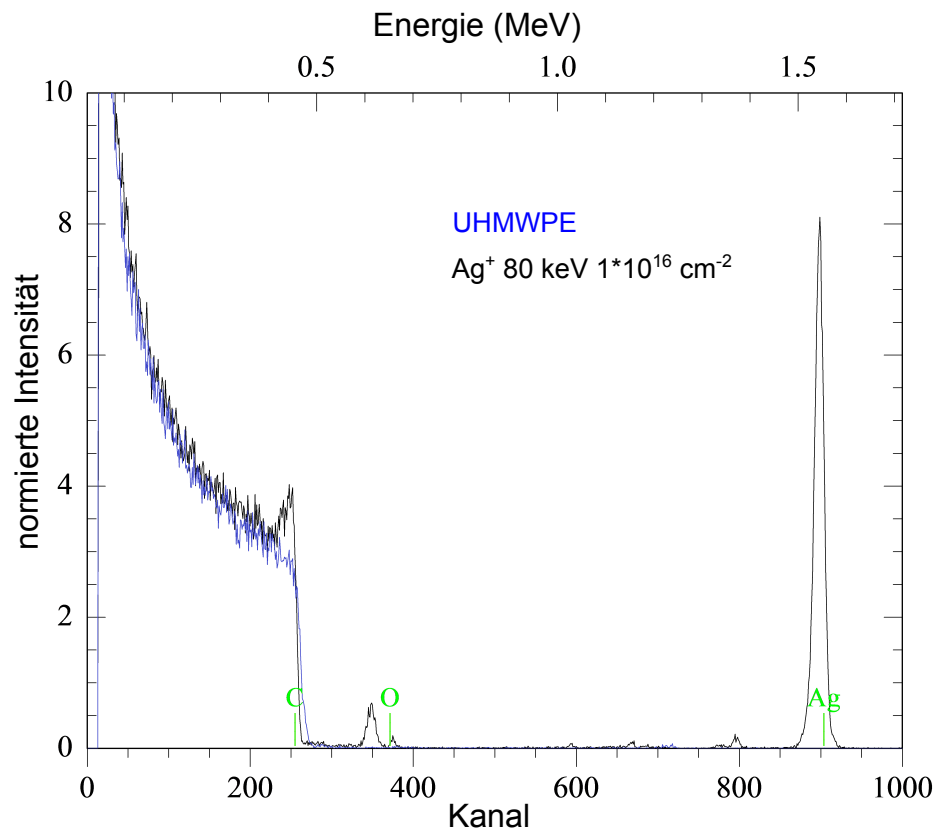
## RBS und ERDA

Bei den RBS-Messungen der mit Silber implantierten Proben kam ein  $\text{He}^+$ -Ionenstrahl mit einer Teilchenenergie von 1,8 MeV zum Einsatz. Eine oberflächennahe Kohlenstoffverdichtung konnte bei allen Proben, die mit einer Fluenz von  $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  implantiert wurden, beobachtet werden; Bei anderen Fluenzen war diese nicht zu erkennen, ab Fluenzen größer als  $3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  konnte sogar eine oberflächennahe Kohlenstoffverarmung beobachtet werden. Auch bei der UHMWPE-Referenz konnte im Gegensatz zu den mit 3,0 MeV durchgeführten Messungen an den mit Stickstoff implantierten Proben keine Erhöhung des Kohlenstoffsignals an der Oberfläche beobachtet werden, wie sie aus möglichen Strahlschäden hätte resultieren können (Abb. 7.15). Eine Beeinträchtigung der Probe durch die RBS-Messung kann dennoch nicht ausgeschlossen werden. So wird in [44] deutlich, dass eine Amorphisierung des UHMWPE durchaus mittels  $\text{He}^+$ -Implantation erreicht werden kann, auch wenn dabei der Energieeintrag, also das Produkt aus Energieverlust pro Weglänge und Fluenz, um das 30-fache höher ist, als bei den in dieser Arbeit durchgeführten RBS-Messungen.

Sauerstoff im Material sowie auf der Oberfläche konnte ebenfalls nachgewiesen werden, die Ursachen dafür wurden bereits in Abschnitt 7.1.1 diskutiert.

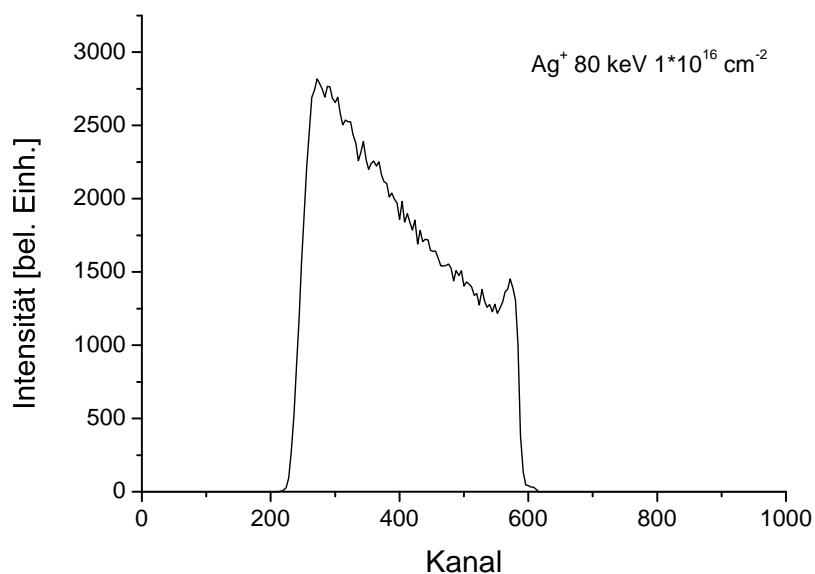
Die oberflächennahe Kohlenstoffverdichtung an den mit einer Fluenz von  $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  implantierten Proben konnte durch ERDA-Messungen mit 140 MeV Au-Ionen verifiziert werden (vgl. Abb. 7.15, 7.16), während bei den anderen Fluenzen die Kohlenstoffverarmung nachgewiesen werden konnte. Somit stimmen die Ergebnisse der ERDA-Messungen mit denen aus der RBS-Analyse erhaltenen überein.

Die Kohlenstoffverarmung lässt sich dadurch erklären, dass bei hohen Fluenzen der Kohlenstoff durch die große Teilchenzahl der implantierten Silberionen innerhalb der Schicht verdrängt wird. Das Volumen der Probe ist durch äußere Bedingungen nicht auf ein bestimmtes Maß beschränkt, so dass der Kohlenstoffanteil innerhalb eines Volumenelements nicht zwangsläufig unverändert bleibt. Die Kohlenstoffverarmung und die Kohlenstoffverdichtung sind in Abb. 7.17 am Beispiel zweier mit 100 keV, jedoch unterschiedlicher Fluenz implantierter Proben gezeigt.



**Abb. 7.15:** RBS-Spektren von UHMWPE und einer mit 80 keV und  $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  Ag<sup>+</sup> implantierten Probe.

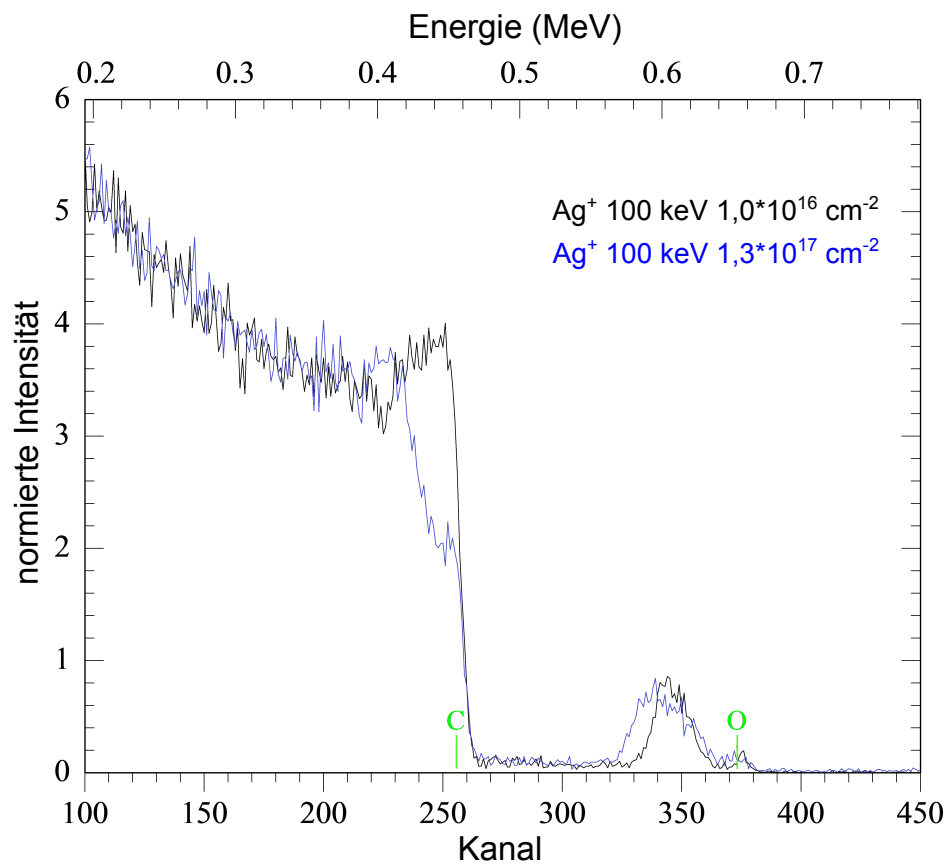




**Abb. 7.16:** ERDA-Kohlenstoffspektrum einer mit 80 keV und  $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$   $\text{Ag}^+$  implantierten Probe.

Durch die RBS-Analyse konnte ferner festgestellt werden, dass bei den mit 10 keV implantierten Proben nur noch ein Bruchteil der implantierten Fluenz im Material nachzuweisen ist. Dies ist insbesondere für die Diskussion der im weiteren Verlauf der Arbeit aufgeführten Ergebnisse zur antimikrobiellen Wirksamkeit von Belang. So zeigt Abb. 7.18 die RBS-Spektren einer kombinierten und einer rein mit Silber implantierten Probe. Bei der ersten wurde zunächst  $\text{N}^+$  mit einer Energie von 60 keV und einer Fluenz von  $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  implantiert, anschließend  $\text{Ag}^+$  mit 10 keV und  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ; Bei der zweiten  $\text{Ag}^+$  mit 60 keV und  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ .

Zu sehen ist, dass der Silberanteil in der 10 keV-Probe trotz gleicher Fluenz deutlich geringer ist. Ein Vergleich der Flächen beider Silberpeaks zeigt, dass in der 10 keV-Probe nur ca. 18% der Silbermenge implantiert wurde, wie sie in der 60 keV-Probe vorhanden ist. Ein Grund dafür ist sicherlich die geringe Implantationsenergie, die für viele Silberionen nicht ausreicht, um fest ins Material einzudringen. Deutlich wird dies, wenn man bedenkt, dass während der Implantation ein generelles Aufladen der Probe – die an sich einen 2 mm dicken Isolator darstellt – anzunehmen ist, wodurch wegen des damit verknüpften elektrischen Gegenfeldes die mittlere Reichweite der implantierten Ionen reduziert wird.



**Abb. 7.17:** RBS-Spektren zweier mit 100 keV  $\text{Ag}^+$  implantierten Proben unterschiedlicher Fluenz.

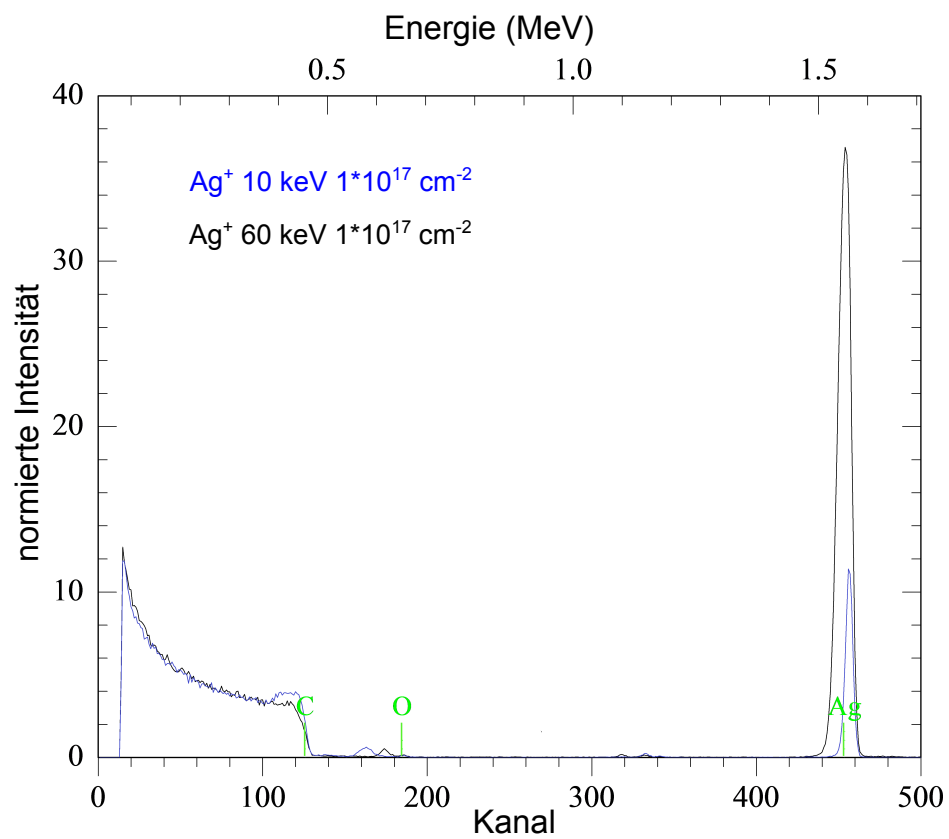
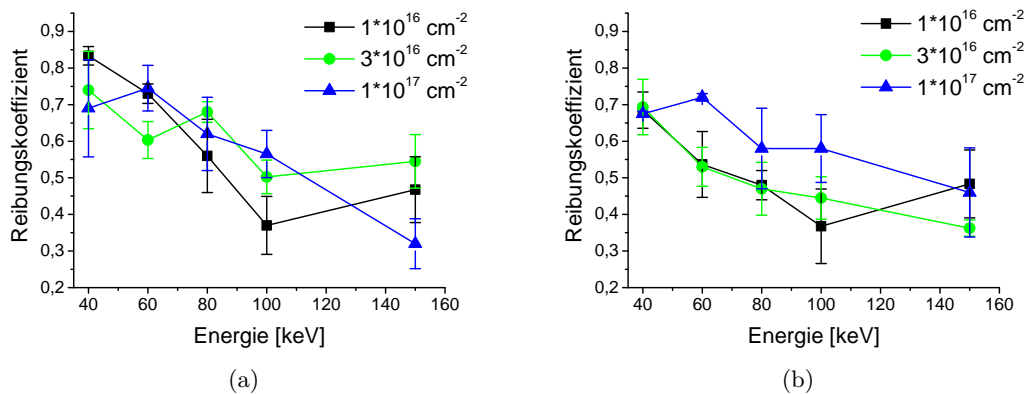


Abb. 7.18: RBS-Spektren zweier mit  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2} \text{ Ag}^+$  implantierten Proben.

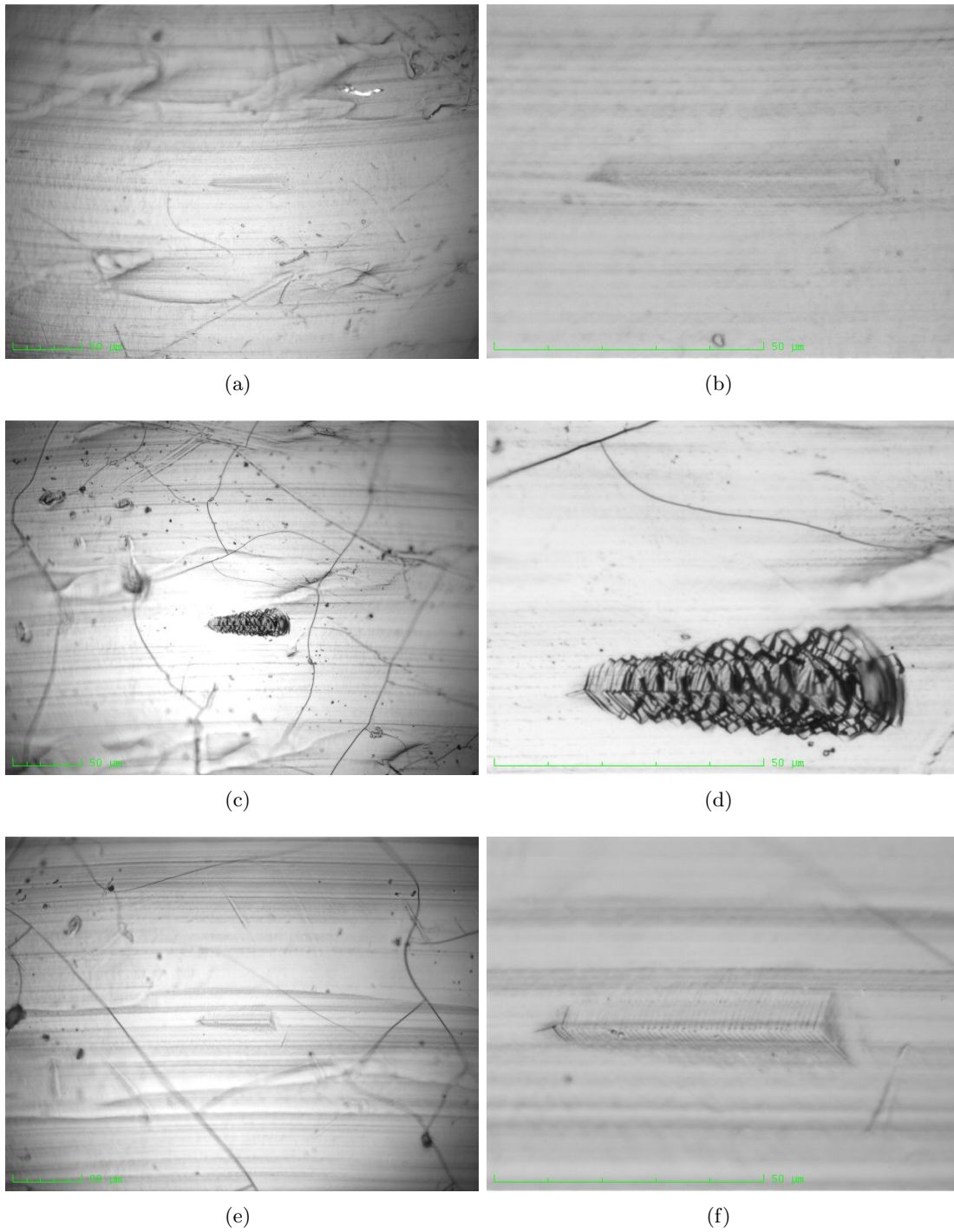
### 7.2.2 Mechanische Eigenschaften

Im Gegensatz zu den mit Stickstoff implantierten Proben konnte bei den mit Silber implantierten eine klare Abhängigkeit des Reibungskoeffizienten von der Implantationsenergie beobachtet werden. Der Reibungskoeffizient zeigt im Allgemeinen ein mit zunehmender Implantationsenergie abfallendes Verhalten (Abb. 7.19). Bei 40 keV liegen die Werte des Reibungskoeffizienten der mit verschiedenen Fluenzen implantierten Proben in einem Bereich von 0,69 – 0,83, bei 100 keV dahingegen in einem Bereich von 0,37 – 0,57 und sind somit deutlich näher an dem für das UHMWPE ermittelten Wert von  $0,36 \pm 0,02$ .



**Abb. 7.19:** Reibungskoeffizient in Abhängigkeit von der Implantationsenergie: (a) bei einer Normalkraft von 5 mN, (b) bei einer Normalkraft von 10 mN.

Die Argumentation, durch die ein im Gegensatz zum UHMWPE erhöhter Reibungskoeffizient als eine Verhärtung des Materials interpretiert werden kann, ist dabei dieselbe, wie sie im Falle der Stickstoffimplantation in Abschnitt 7.1.2 aufgezeigt wurde. Somit würden kleine Implantationsenergien durch den höheren Reibungskoeffizienten eher auf die Umwandlung zu DLC hinweisen als größere, d.h. Energien  $\geq 100 \text{ keV}$ . Interessant ist dabei auch, dass die durch den Test verursachten Kratz-Spuren bei Energien kleiner als 100 keV – für alle Fluenzen gleich – ein deutlich anderes Bild zeigen als bei höheren Energien (Abb. 7.20). Während bei höheren Energien die Kratz-Spuren sehr ähnlich zu denen des Polyethylens sind und durch ihre gleichmäßige Verformung auffallen, sind bei den Kratz-Spuren auf den niederenergetisch-implantierten Proben deutliche Bruchstücke zu erkennen. Haarrisse, die auf der Oberfläche aller Proben zu erkennen sind, deuten, wie bereits bei den mit Stickstoff implantierten Proben, generell auf eine strukturelle Veränderung des Materials an der Oberfläche hin.

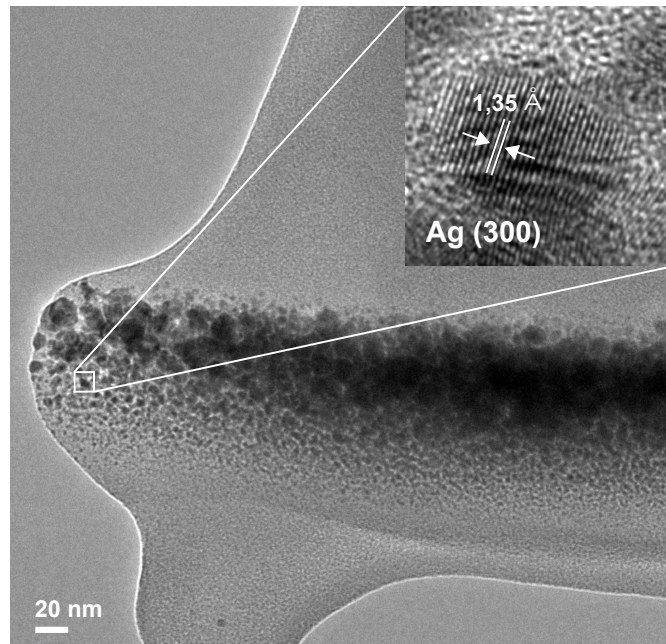


**Abb. 7.20:** 5 mN Kratz-Spuren auf: UHMWPE (a, b),  $\text{Ag}^+$  40 keV  $3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  (c, d) und  $\text{Ag}^+$  100 keV  $3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  (e, f).

Dass die Erhöhung des Reibungskoeffizienten aus dem vergrößerten mechanischen Widerstand resultiert, der nur auf die implantierte Silbermenge, nicht jedoch auf eine Verhärtung des Materials zurückzuführen ist, ist Abb. 7.19 nicht zu entnehmen. Denn ansonsten müsste eine klare Abhängigkeit von der Fluenz zu beobachten sein, und zwar insofern, dass der Reibungskoeffizient generell bei höheren Fluenzen größer wäre.

### 7.2.3 Antimikrobielle Wirksamkeit

Abb. 7.21 zeigt eine TEM-Hellfeldaufnahme des Querschnitts einer mit Silber implantierten Probe. Zu sehen ist zum einen, dass sich das Silber bzgl. der Reichweite verteilt wie es nach der Simulation zu erwarten ist (die Unterseite des Bildausschnittes entspricht der Oberfläche der Probe mit Kleber), zum anderen, dass das Silber zu Nanopartikeln agglomeriert, was die Grundlage für eine Freisetzung von Silberionen und somit für eine antimikrobielle Wirksamkeit darstellt.



**Abb. 7.21:** TEM-Hellfeldaufnahme einer mit 100 keV und  $1,3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$   $\text{Ag}^+$  implantierten Probe.

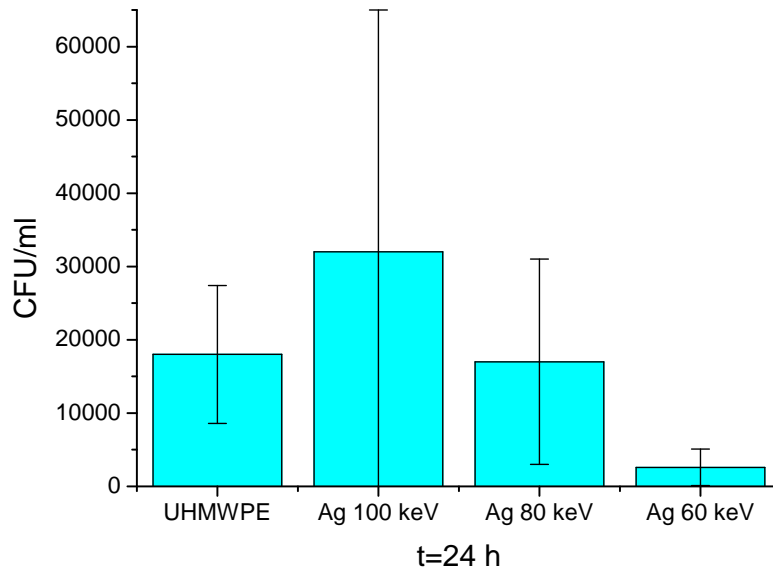
Die Proben wurden gemäß dem in Abschnitt 5.6 erläuterten Testverfahren in Hinblick auf eine antimikrobielle Wirksamkeit untersucht. Diesbezüglich wurden in einer ersten Versuchsreihe neben der UHMWPE-Referenz Proben unterschiedlicher Energie und Fluenz getestet, und in einer zweiten, auf dem Resultat der ersten aufbauend, die bereits erwähnten kombinierten Proben gezielt auf eine Fluenz-Abhängigkeit hin getestet. In

vier unabhängigen Durchgängen wurden jeweils vier Proben desselben Typs getestet, so dass bei jeder Probe ein Mittelwert aus 16 verschiedenen Messungen gebildet werden konnte.

In Abb. 7.22 und Tab. 7.2 sind die Ergebnisse der ersten Versuchsreihe zu sehen.

Probe	Energie [keV]	Fluenz [ $\text{cm}^{-2}$ ]	CFU/ml
UHMWPE	-	-	$1,8 \cdot 10^4 \pm 9,4 \cdot 10^3$
$\text{Ag}^+$	100	$1,3 \cdot 10^{17}$	$3,2 \cdot 10^4 \pm 3,3 \cdot 10^4$
$\text{Ag}^+$	80	$1 \cdot 10^{16}$	$1,7 \cdot 10^4 \pm 1,4 \cdot 10^4$
$\text{Ag}^+$	60	$1 \cdot 10^{17}$	$2,6 \cdot 10^3 \pm 2,5 \cdot 10^3$

**Tab. 7.2:** Ergebnisse der ersten Versuchsreihe zur Untersuchung der antimikrobiellen Wirksamkeit.



**Abb. 7.22:** Bakterienkolonienanzahl auf der Oberfläche der Proben aus der ersten Versuchsreihe.

Auffällig ist zunächst die teilweise sehr hohe Standardabweichung, die jedoch für derartige Testverfahren, die auf dem Wachstum von Bakterienkulturen basieren, keine Anormalität darstellt<sup>9</sup>.

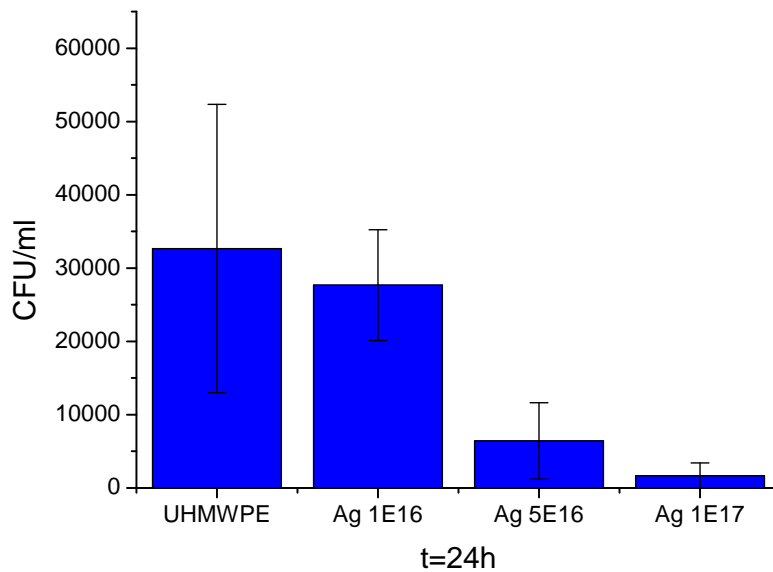
Eine antimikrobielle Wirksamkeit in dem Sinne, dass die Anzahl der auf der Probenober-

<sup>9</sup>Diese Aussage stützt sich auf verschiedene, im Rahmen dieser Arbeit stattgefundene Diskussionen [45].

fläche adhärten, lebenden Bakterienkolonien im Vergleich zur UHMWPE-Referenz um fast eine Größenordnung gesenkt werden konnte, lässt sich nur bei der mit einer Energie von 60 keV und einer Fluenz von  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  implantierten Probe beobachten. Dass trotz der höheren Fluenz von  $1,3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  bei der mit 100 keV implantierten Probe nicht die geringste antimikrobielle Wirksamkeit festgestellt werden konnte, eine Reduktion der Bakterienzahl dahingegen bei der mit 80 keV implantierten Probe beobachtet werden konnte ( $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ), motivierte dazu, das implantierte Silber durch Herabsetzen der Implantationsenergie oberflächennäher zu platzieren, um die antimikrobielle Wirksamkeit zu steigern.

Probe	Energie [keV]	Fluenz [ $\text{cm}^{-2}$ ]	CFU/ml
UHMWPE	-	-	$3,3 \cdot 10^4 \pm 2,0 \cdot 10^4$
Ag <sup>+</sup> (N <sup>+</sup> )	10	$1 \cdot 10^{16}$	$2,8 \cdot 10^4 \pm 7,6 \cdot 10^3$
Ag <sup>+</sup> (N <sup>+</sup> )	10	$5 \cdot 10^{16}$	$6,4 \cdot 10^3 \pm 5,2 \cdot 10^3$
Ag <sup>+</sup> (N <sup>+</sup> )	10	$1 \cdot 10^{17}$	$1,7 \cdot 10^3 \pm 1,7 \cdot 10^3$

**Tab. 7.3:** Ergebnisse der zweiten Versuchsreihe zur Untersuchung der antimikrobiellen Wirksamkeit.



**Abb. 7.23:** Bakterienkolonienanzahl in Abhängigkeit der Fluenz bei einer Implantationsenergie von 10 keV.

Somit wurde eine zweite Versuchsreihe gestartet, innerhalb derer Proben getestet



wurden, die mit einer Energie von 10 keV implantiert worden sind. Die Resultate sind in Abb. 7.23 und Tab. 7.3 gezeigt.

Deutlich erkennbar ist eine Fluenz-Abhängigkeit, die sich dahingehend zeigt, dass die antimikrobielle Wirksamkeit durch eine Erhöhung der Fluenz – wie zu erwarten ist – gesteigert werden kann. Ein Vergleich mit der Referenz zeigt, dass erst ab Fluenzen von  $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  von einer ersichtlichen antimikrobiellen Wirksamkeit gesprochen werden kann. Dass sich die mit  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  implantierte Probe (1683 CFU/ml) kaum merklich von der mit 60 keV und ebenfalls  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  implantierten Probe (2600 CFU/ml) unterscheidet, ist dadurch zu erklären, dass sich in erstgenannter Probe tatsächlich nur ca. 18% der Silbermenge befindet wie sie in der anderen Probe vorhanden ist (vgl. Abschnitt 7.2.1).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das im Polyethylen implantierte Silber unter gewissen Umständen, d.h. bei hinreichend großen Fluenzen und entsprechend geringen Implantationsenergien, einen deutlichen antimikrobiellen Effekt zeigt.



## Kapitel 8

# Zusammenfassung und Ausblick

Silberhaltiger diamantähnlicher Kohlenstoff stellt eine denkbare Verbesserungsmöglichkeit im Bereich der Endoprothetik dar. So könnte durch den Einsatz als Dünnschicht zwischen den Reibpartnern einer Prothese zum einen der materielle Verschleiß und damit einhergehend das Risiko einer aseptischen Lockerung deutlich gesenkt werden, zum anderen könnten Frühexplantationen aufgrund der antimikrobiellen Wirksamkeit des Silbers vermieden werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, inwiefern eine oberflächennahe Umwandlung von ultrahochmolekularem Polyethylen – ein Standardwerkstoff innerhalb der Endoprothetik – zu DLC mittels Ionenimplantation realisiert werden kann. Implantiert wurde dabei mit Stickstoff- und mit Silberionen. Im Falle der Silberimplantation wurde das Material zudem auf eine antimikrobielle Wirksamkeit hin geprüft. Der Umwandlungsprozess wurde qualitativ wie quantitativ stets in Abhängigkeit der beiden Prozessparameter, Implantationsenergie und Fluenz, analysiert.

Mittels Ramanspektroskopie konnte eine oberflächennahe strukturelle Veränderung des Polyethylens im Sinne einer Amorphisierung bei allen Proben festgestellt werden. Bei den mit Stickstoff implantierten Proben ließ sich keine Abhängigkeit des  $sp^3$ -Anteils, weder von der Implantationsenergie noch von der Fluenz, feststellen, vielmehr betrug der  $sp^3$ -Anteil bei allen Proben ca. 45%, ein für DLC (a-C:H) noch ausreichender Wert. Dagegen ließ sich bei den mit Silber implantierten Proben eine klare Abhängigkeit des  $sp^3$ -Anteils von den Prozessparametern feststellen, die sich dahingehend äußert, dass der  $sp^3$ -Anteil generell mit steigender Fluenz abnimmt, bezüglich der Implantationsenergie jedoch erst abnimmt, um ab einer gewissen Schwellenenergie wieder zu steigen. Der  $sp^3$ -Anteil dieser Proben liegt in einem Bereich von ca. 35-60%, wobei der größte  $sp^3$ -Anteil bei einer Fluenz von  $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  und einer Energie von 40-60 keV oder 125-180 keV

vorliegt.

Durch RBS- und ERDA-Messungen konnte eine für den Umwandlungsprozess typische oberflächennahe Kohlenstoffverdichtung bei allen mit  $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  Silber implantierten Proben nachgewiesen werden. Bei den mit Stickstoff implantierten Proben dagegen waren die Ergebnisse aus beiden Analysemethoden widersprüchlich, insofern, dass die RBS-Messungen zwar auf eine ausgeprägte Kohlenstoffverdichtung bei allen Proben hindeuteten, dieser Befund jedoch durch die ERDA-Messungen nicht bestätigt werden konnte.

Ein erhöhter Reibungskoeffizient als Indiz für eine Verhärtung des Materials konnte für manche mit Stickstoff implantierte Proben, deutlich jedoch für die mit Silber implantierten Proben bis zu einer Implantationsenergie von 100 keV gemessen werden. Den höchsten Reibungskoeffizient hatten dabei die mit 40 keV und einer Fluenz von  $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  implantierten Proben. Haarrisse auf der Probenoberfläche waren bei jeder Probe deutlich zu erkennen und weisen genauso wie eine beobachtbare Verfärbung der Probenoberfläche auf eine generelle, durch die Implantation bedingte, strukturelle Veränderung des UHMWPE hin.

Die antimikrobielle Wirksamkeit des implantierten Silbers konnte für verschiedene Prozessparameter verifiziert werden, wobei sich zeigte, dass die Wahl niedriger Implantationsenergien für eine hohe antimikrobielle Wirksamkeit entscheidend ist. Obwohl zwar eine mit 10 keV und einer Fluenz von  $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  implantierte Probe keinen antimikrobiellen Effekt zeigte, kann nicht davon ausgegangen werden, dass dies auch auf eine mit 40 keV implantierte Probe gleicher Fluenz zutrifft. Denn durch RBS-Messungen konnte festgestellt werden, dass bei einer Implantationsenergie von 10 keV nur ein Bruchteil der implantierten Fluenz auch tatsächlich im Material vorhanden ist.

So wäre es durchaus denkbar, dass durch eine Implantation von Silberionen mit einer Energie von 40 keV und einer Fluenz von  $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , sowohl eine Umwandlung des Polymers zu DLC, als auch ein antimikrobieller Effekt erzielt werden kann. Im Hinblick auf die Schichtdicke, die bei einer Energie von 40 keV nur einige 10 nm betragen würde, könnte es jedoch sinnvoll sein die Implantation in mehrere Schritte aufzuteilen, um in einem ersten die Umwandlung zu DLC innerhalb eines möglichst großen Bereichs zu erwirken, und in einem zweiten durch niederenergetisch implantiertes Silber einen antimikrobiellen Effekt zu erzielen.

Für weitere Untersuchungen ist es zwingend erforderlich, die Oberfläche des UHMWPE-Ausgangsmaterials dahingehend zu bearbeiten oder zu wechseln, dass die Rauheit auf einen Wert gesenkt werden kann, der es ermöglicht, zum einen tiefen aufgelöst den Wasserstoffgehalt in den Proben zu bestimmen (neben dem  $\text{sp}^3$ -Anteil die zwei-

---

te wichtige Kenngröße für DLC), zum anderen tribometrische Tests zur Bestimmung der Härte, Reibfestigkeit und Verschleiß (sog. *Pin-on-disk-Tests*) durchzuführen. Ferner muss der mittels Ramanspektroskopie bestimmte  $\text{sp}^3$ -Anteil durch andere Methoden wie z.B. EELS (engl. *Electron Energy Loss Spectroscopy*) überprüft werden.

Erst dann kann beurteilt werden, ob der in dieser Arbeit vermutete Umwandlungsprozess zu DLC tatsächlich stattfindet.

Eine Abschätzung der Schichtdicke und somit eine Überprüfung der simulierten Reichweiteverteilung könnte durch das TEM erfolgen. Dazu müsste jedoch die Probenoberfläche z.B. durch aufgedampftes Gold markiert werden, so dass der Übergang Kleber-Probenoberfläche bei den mikroskopischen Aufnahmen deutlich zu sehen ist. Derartige Proben wurden bereits hergestellt, konnten aufgrund technischer Schwierigkeiten jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr vermessen werden.



# Literaturverzeichnis

- [1] EPPLE, M.: *Biomaterialien und Biomineralisation*. B.G. Teubner Stuttgart, 2003
- [2] DENKENA, B. ; BECKER, J.C. ; MEER, M. van d.: Fertigung zukunftsfähiger Implantate. In: *Werkstattstechnik online* 6 (2004), S. 284–288
- [3] DREES, P. ; HUBER, L. C.: Molekulare und zelluläre Mechanismen der aseptischen Prothesenlockerung. In: *Rheuma Nachrichten* 37 (2004), S. 12–16
- [4] TIAINEN, V.-M.: Amorphous carbon as a bio-mechanical coating - mechanical properties and biological applications. In: *Diamond* 10 (2001), S. 153–160
- [5] WINTERMANTEL, E. ; SUK-WOO, H.: *Medizintechnik Life Science Engineering*. Springer Verlag, 2008
- [6] ALONSO, M. ; FINN, E.J.: *Quantenphysik und Statistische Physik, 4.Auflage*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2005
- [7] ROBERTSON, J.: Diamond-like amorphous carbon. In: *Materials Science and Engineering: R: Reports* 37 (2002), Nr. 4-6, S. 129 – 281. – ISSN 0927–796X
- [8] C., Ferrari A. ; J., Robertson: Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. In: *Phys. Rev. B* 61 (2000), May, Nr. 20, S. 14095–14107
- [9] BECK, R. M.: *Untersuchung von Oberflächenbeschichtungen bei Gefäßstützen zur Reduktion der Restenoserate*, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Diss., 2001
- [10] THOMSON, L. A. ; LAW, F. C. ; RUSHTON, N. ; FRANKS, J.: Biocompatibility of diamond-like carbon coating. In: *Biomaterials* 12 (1991), Nr. 1, S. 37 – 40. – ISSN 0142–9612
- [11] PARKER, T.L. ; PARKER, K.L. ; MCCOLL, I.R. ; GRANT, D.M. ; WOOD, J.V.: The biocompatibility of low temperature diamond-like carbon films: a transmission elec-

- tron microscopy, scanning electron microscopy and cytotoxicity study. In: *Diamond and Related Materials* 3 (1994), Nr. 8, S. 1120 – 1123. – ISSN 0925–9635
- [12] TANG, L. ; TSAI, C. ; GERBERICH, W. W. ; KRUCKEBERG, L. ; KANIA, D. R.: Bio-compatibility of chemical-vapour-deposited diamond. In: *Biomaterials* 16 (1995), Nr. 6, S. 483 – 488. – ISSN 0142–9612
- [13] RYSEL, H. ; RUGE, I.: *Ionenimplantation*. B.G. Teubner Stuttgart, 1978
- [14] SCHWARZ, F.: *Ioneninduzierte Umwandlung von Polymerschichten zu diamantähnlichem Kohlenstoff mit darin enthaltene Silber-Nanopartikeln*, Universität Augsburg, Diss., 2010
- [15] CHEN, J. S. ; LAU, S. P. ; SUN, Z. ; TAY, B. K. ; YU, G. Q. ; ZHU, F. Y. ; ZHU, D. Z. ; XU, H. J.: Structural and mechanical properties of nitrogen ion implanted ultra high molecular weight polyethylene. In: *Surface and Coatings Technology* 138 (2001), Nr. 1, S. 33 – 38. – ISSN 0257–8972
- [16] JAGIELSKI, J. ; TUROS, A. ; BIELINSKI, D. ; ABDUL-KADER, A.M. ; PIATKOWSKA, A.: Ion-beam modified polymers for biomedical applications. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 261 (2007), Nr. 1-2, S. 690 – 693. – ISSN 0168–583X
- [17] KOSTOV, K. G. ; UEDA, M. ; TAN, I. H. ; LEITE, N. F. ; BELOTO, A. F. ; GOMES, G. F.: Structural effect of nitrogen plasma-based ion implantation on ultra-high molecular weight polyethylene. In: *Surface and Coatings Technology* 186 (2004), Nr. 1-2, S. 287 – 290. – ISSN 0257–8972. – 7th International Workshop on Plasma-Based Ion Implantation
- [18] VALENZA, A. ; VISCO, A. M. ; TORRISI, L. ; CAMPO, N.: Characterization of ultra-high-molecular-weight polyethylene (UHMWPE) modified by ion implantation. In: *Polymer* 45 (2004), Nr. 5, S. 1707 – 1715. – ISSN 0032–3861
- [19] HOFSSÄSS, H. ; FELDERMANN, H. ; MERK, R. ; SEBASTIAN, M. ; RONNING, C.: Cylindrical spike model for the formation of diamondlike thin films by ion deposition. In: *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 66 (1998), S. 153–181. – ISSN 0947–8396. – 10.1007/s003390050652
- [20] ADEL, M. E. ; AMIR, O. ; KALISH, R. ; FELDMAN, L. C.: Ion-beam-induced hydrogen release from a-C:H: A bulk molecular recombination model. In: *Journal of Applied Physics* 66 (1989), Oktober, Nr. 7, S. 3248 – 3251. – ISSN 0021–8979



- [21] JONG, M. P. ; MAAS, A. J. H. ; IJZENDOORN, L. J. ; KLEIN, S. S. ; VOIGT, M. J. A.: A model for ion-irradiation induced hydrogen loss from organic materials. In: *Journal of Applied Physics* 82 (1997), Nr. 3, S. 1058–1064
- [22] SIEBENEICHER, H.: Oligodynamische Wirkung der Metalle und Metallsalze. In: *Kolloid-Zeitschrift* Band LIX, Heft 1 (1932), S. 115–123
- [23] CHURCH, A.J. ; HERODOTUS: *Stories of the East from Herodotus: With Illus. from Ancient Frescoes and Sculptures*. BiblioBazaar, 2010. – ISBN 9781144040183
- [24] ZIMMERMANN, W.: Oligodynamische Silberwirkung. In: *Zeitschrift für Hygiene* Bd. 135 (1952), S. 403–413
- [25] SÜPFLE, K.: Über die Beteiligung des Sauerstoffes bei der oligodynamischen Metallwirkung. In: *Klinische Wochenschrift* 8. Jahrgang Nr. 41 (1929), S. 1899–1902
- [26] BRAUN, R.: *Spezielle Toxikologie für Chemiker: eine Auswahl toxischer Substanzen*. B.G. Teubner Stuttgart, 1999
- [27] EXNER, M.: Einfluss von metallischen Oberflächenmaterialien auf die mikrobielle Besiedlung sowie der Einfluss von Reinigung und Desinfektion / Institut für Hygiene und öffentliche Gesundheit der Universität Bonn. 2009. – Forschungsbericht
- [28] AHRENS, H.: Antimikrobielle Silberbeschichtung von Tumorprothesen. In: *Der Onkologe* 2 (2006), S. 145–151
- [29] DAVIES, R. L. ; ETRIS, S. F.: The development and functions of silver in water purification and disease control. In: *Catalysis Today* 36 (1997), Nr. 1, S. 107 – 114. – ISSN 0920–5861. – Copper, Silver and Gold in Catalysis
- [30] TAMOR, M.A. ; VASSELL, W.C.: Raman fingerprinting of amorphous carbon films. In: *Journal of Applied Physics* 76, No. 6 (1994), S. 3823–3830
- [31] STILES, P. L. ; DIERINGER, J. A. ; SHAH, N. C. ; VAN DUYN, R. P.: Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. In: *Annual Review of Analytical Chemistry* 1 (2008), Nr. 1, S. 601–626
- [32] KOSTREWA, S.: *Untersuchungen zur oberflächenverstärkten Raman-Streuung an chemisch modifizierten Metallsubstraten*, Universität Dortmund, Diss., 2001

- [33] GIESE, B. ; MCNAUGHTON, D.: Surface-Enhanced Raman Spectroscopic and Density Functional Theory Study of Adenine Adsorption to Silver Surfaces. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002), Nr. 1, S. 101–112
- [34] PERRIÈRE, J.: Rutherford-Backscattering-Spectrometry. In: *Vacuum* 37 (1987), S. 429–432
- [35] <http://www.hzdr.de/db/Cms?pOid=23344&pNid=1188>
- [36] [www.asmec.de](http://www.asmec.de)
- [37] [www.engineering.unl.edu](http://www.engineering.unl.edu)
- [38] SALDAMLI, Dr. B.: *persönliche Mitteilung vom 04.01.2011*
- [39] MEDITECH: *Technische Daten Chirulen 1020*. Juni 2005
- [40] BERTOTI, I. ; MOHAI, M. ; TOTH, A. ; UJVARI, T.: Nitrogen-PBII modification of ultra-high molecular weight polyethylene: Composition, structure and nanomechanical properties. In: *Surface and Coatings Technology* 201 (2007), S. 6839–6842
- [41] MARCONDES, A. R. ; UEDA, M. ; KOSTOV, K. G. ; BELOTO, A. F. ; LEITE, N. F. ; GOMES, G. F. ; LEPIENSKI, C. M.: Improvements of ultra-high molecular weight polyethylene mechanical properties by nitrogen plasma immersion ion implantation. In: *Brazilian Journal of Physics* 34 (2004), 12, S. 1667 – 1672. – ISSN 0103–9733
- [42] GE, S. ; WANG, Q. ; ZHANG, D. ; ZHU, H. ; XIONG, D. ; HUANG, C. ; HUANG, X.: Friction and wear behavior of nitrogen ion implanted UHMWPE against ZrO<sub>2</sub> ceramic. In: *Wear* 255 (2003), Nr. 7-12, S. 1069 – 1075. – ISSN 0043–1648. – 14th International Conference on Wear of Materials
- [43] SHI, W. ; LI, X.Y. ; DONG, H.: Improved wear resistance of ultra-high molecular weight polyethylene by plasma immersion ion implantation. In: *Wear* 250 (2001), Nr. 1-12, S. 544 – 552. – ISSN 0043–1648. – 13th International Conference on Wear of Materials
- [44] VERES, M. ; FÜLE, M. ; TÓTH, S. ; PÓCSIK, I. ; KOÓS, M. ; TÓTH, A. ; MOHAI, M. ; BERTÓTI, I.: Raman scattering of ultra-high molecular weight polyethylene treated by plasma-based ion implantation. In: *Thin Solid Films* 482 (2005), Nr. 1-2, S. 211 – 215. – ISSN 0040–6090. – EMRS 2004, Symposium J
- [45] BURKGART, PD Dr. R. ; SALDAMLI, Dr. B.: *Persönliche Mitteilungen*

# Hergestellte Proben

## Stickstoff

Ion	Energie [keV]	Fluenz [cm <sup>-2</sup> ]	I(D)/I(G)	G-Peak [cm <sup>-1</sup> ]
N <sup>+</sup>	40	1 · 10 <sup>15</sup>	-	-
N <sup>+</sup>	40	5 · 10 <sup>15</sup>	0,73	1541
N <sup>+</sup>	40	1 · 10 <sup>16</sup>	0,73	1539
N <sup>+</sup>	40	5 · 10 <sup>16</sup>	0,80	1541
N <sup>+</sup>	60	1 · 10 <sup>15</sup>	-	-
N <sup>+</sup>	60	5 · 10 <sup>15</sup>	0,74	1541
N <sup>+</sup>	60	1 · 10 <sup>16</sup>	0,74	1540
N <sup>+</sup>	60	5 · 10 <sup>16</sup>	0,78	1541
N <sup>+</sup>	80	1 · 10 <sup>15</sup>	-	-
N <sup>+</sup>	80	5 · 10 <sup>15</sup>	0,79	1543
N <sup>+</sup>	80	1 · 10 <sup>16</sup>	0,76	1541
N <sup>+</sup>	80	5 · 10 <sup>16</sup>	0,74	1542
N <sup>+</sup>	100	1 · 10 <sup>15</sup>	-	-
N <sup>+</sup>	100	5 · 10 <sup>15</sup>	0,78	1545
N <sup>+</sup>	100	1 · 10 <sup>16</sup>	0,79	1541
N <sup>+</sup>	100	5 · 10 <sup>16</sup>	0,78	1543

## Silber

Ion	Energie [keV]	Fluenz [ $\text{cm}^{-2}$ ]	I(D)/I(G)	G-Peak [ $\text{cm}^{-1}$ ]
Ag <sup>+</sup>	40	$1 \cdot 10^{16}$	0,46	1559
Ag <sup>+</sup>	40	$3 \cdot 10^{16}$	0,76	1532
Ag <sup>+</sup>	40	$1 \cdot 10^{17}$	0,85	1545
Ag <sup>+</sup>	60	$1 \cdot 10^{16}$	0,63	1533
Ag <sup>+</sup>	60	$3 \cdot 10^{16}$	0,81	1534
Ag <sup>+</sup>	60	$1 \cdot 10^{17}$	0,96	1551
Ag <sup>+</sup>	80	$1 \cdot 10^{15}$	0,80	1544
Ag <sup>+</sup>	80	$3 \cdot 10^{15}$	0,76	1540
Ag <sup>+</sup>	80	$5 \cdot 10^{15}$	0,79	1540
Ag <sup>+</sup>	80	$7 \cdot 10^{15}$	0,79	1539
Ag <sup>+</sup>	80	$1 \cdot 10^{16}$	0,72	1537
Ag <sup>+</sup>	80	$3 \cdot 10^{16}$	0,82	1545
Ag <sup>+</sup>	80	$1 \cdot 10^{17}$	1,32	1543
Ag <sup>+</sup>	100	$1 \cdot 10^{16}$	0,94	1540
Ag <sup>+</sup>	100	$3 \cdot 10^{16}$	0,89	1543
Ag <sup>+</sup>	100	$1 \cdot 10^{17}$	1,12	1547
Ag <sup>+</sup>	100	$1,3 \cdot 10^{17}$	1,33	1551
Ag <sup>+</sup>	125	$1 \cdot 10^{16}$	0,68	1539
Ag <sup>+</sup>	150	$1 \cdot 10^{16}$	0,72	1544
Ag <sup>+</sup>	150	$3 \cdot 10^{16}$	0,77	1546
Ag <sup>+</sup>	150	$1 \cdot 10^{17}$	0,85	1550
Ag <sup>+</sup>	160	$1 \cdot 10^{16}$	0,68	1537
Ag <sup>+</sup>	180	$1 \cdot 10^{16}$	0,62	1537
Ag <sup>+</sup> (N <sup>+</sup> )	10	$1 \cdot 10^{16}$	0,81	1541
Ag <sup>+</sup> (N <sup>+</sup> )	10	$5 \cdot 10^{16}$	0,80	1547
Ag <sup>+</sup> (N <sup>+</sup> )	10	$1 \cdot 10^{17}$	0,78	1547

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bei all den Personen bedanken, die in irgendeiner Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

An erster Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Bernd Stritzker bedanken, der durch die Aufnahme an seinem Lehrstuhl die Möglichkeit für diese Arbeit geschaffen hat sowie durch die Finanzierung einer Dienstreise nach Basel diese „versüßt“ hat.

Ein weiterer Dank gilt Herrn Prof. Achim Wixforth für die Übernahme der Zweitkorrektur dieser Arbeit und für seine sehr guten Experimentalphysik-Vorlesungen, die mir einen gelungenen Einstieg ins Physikstudium ermöglicht haben.

Besonders bedanken möchte ich mich bei meinem Betreuer Ralf Kmeth, dass er sich immer die nötige Zeit genommen hat, um mit Rat und Tat zur Seite zu stehen sowie es in Zeiten, in denen vieles nicht funktionierte, immer verstand, mich mit einem gesunden Optimismus zu motivieren. Zudem möchte ich mich dafür bedanken, dass durch ein kollegiales und lockeres Verhältnis zueinander eine sehr angenehme und produktive Arbeitsatmosphäre entstehen konnte.

Als nächstes möchte ich mich bei Wolfgang Brückner für die vielen geduldigen, teilweise zeitlich sehr aufwändigen Implantationen bedanken.

Wolfgang Reiber und den Damen von der TEM-Präparation, Sybille Heidemeyer und Birgit Knoblich, möchte ich ebenfalls meinen Dank aussprechen für das mühselige Präparieren der Proben, auch wenn die meisten leider nicht vermessen werden konnten.

Auch bedanken möchte ich mich bei Andreas Kalytta-Mewes, Jan Hanss, Helmut Karl

und Matthias Schreck für die vielen Ideen und konstruktiven Diskussionen.

Danke an alle Projektpartner des DFG-Projekts, innerhalb dessen diese Arbeit angefertigt wurde, für die freundliche Aufnahme und das Durchführen verschiedener Messungen.

Ein sehr großer Dank geht an all die Kommilitonen aus dem Diplomandenzimmer für die schöne Zeit, die unzähligen fachlichen und nicht-fachlichen Gespräche und die geduldigen LaTeX-Hilfen: Johannes „Jo’äns“ Dreher, Thomas „Thommy the Cat“ Kraus und Benjamin „Ben Zen“ Lebsanft (beiden ganz besonders für den LaTeX-Crashkurs), Matthias „Mad Mike“ Holm, Bernhard „Le Grande“ Schaller, Thomas „Easy-Leesie“ Lisy, Frank „Frankie“ Zirkelbach, Andrea Menacher und Moritz Winter.

Danke auch an alle Mitglieder des Lehrstuhls für Experimentalphysik IV für die schöne Atmosphäre und die gewissenhafte Pflege freitäglicher Bier-Traditionen.

Zuletzt möchte ich herzlich meinen Eltern und meinem Bruder danken für den nötigen Rückhalt und die Unterstützung in allen Lebensbereichen.